

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 6月28日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-189751

[ST.10/C]:

[JP 2002-189751]

出 願 人

Applicant(s):

コニカ株式会社

2003年 3月24日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎

出証番号 出証特2003-3018983

【書類名】 特許願

【整理番号】 DKT2459616

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41J 2/01
B41M 5/00

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

 【氏名】 ▲高▼橋 真理

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

 【氏名】 鈴木 隆嗣

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

 【氏名】 岩本 京子

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地コニカ株式会社内

 【氏名】 池洲 悟

【特許出願人】

 【識別番号】 000001270

 【氏名又は名称】 コニカ株式会社

 【代表者】 岩居 文雄

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 012265

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 着色組成物、着色微粒子分散物、インクジェット用インク、及びインクジェット記録方法

【特許請求の範囲】

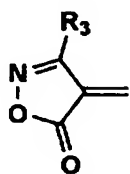
【請求項 1】 下記一般式（１）で表される色素を含有することを特徴とする着色組成物。

一般式（１） $X = D - B$

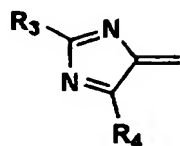
〔式中 X は下記一般式（１－１）～（１－１５）で表される基であり、D は窒素原子または $=C R_1-$ を表す。R₁ は水素原子、又は置換基を表し、B は下記一般式（２－１）～（２－１６）で表される基である。〕

【化 1】

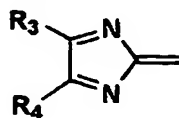
一般式(1-1)



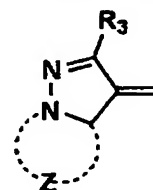
一般式(1-2)



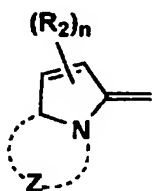
一般式(1-3)



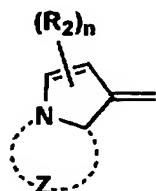
一般式(1-4)



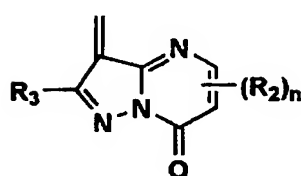
一般式(1-5)



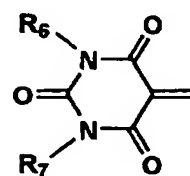
一般式(1-6)



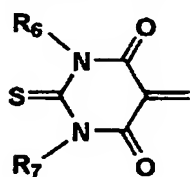
一般式(1-7)



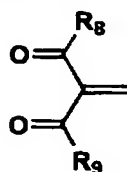
一般式(1-8)



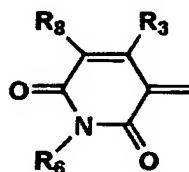
一般式(1-9)



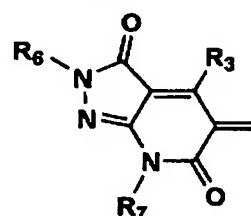
一般式(1-10)



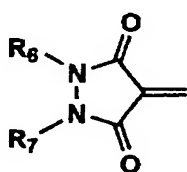
一般式(1-11)



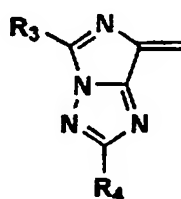
一般式(1-12)



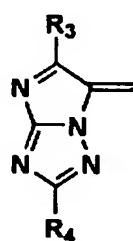
一般式(1-13)



一般式(1-14)

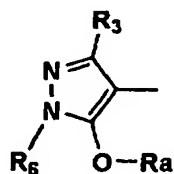


一般式(1-15)

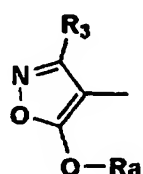


【化 2】

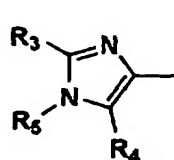
一般式(2-1)



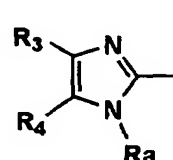
一般式(2-2)



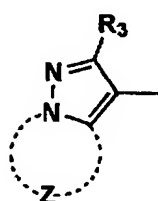
一般式(2-3)



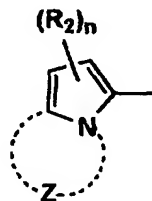
一般式(2-4)



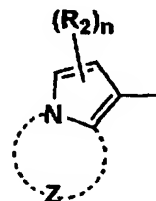
一般式(2-5)



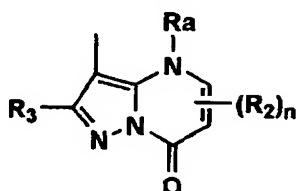
一般式(2-6)



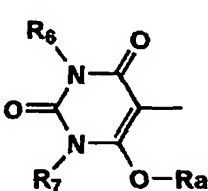
一般式(2-7)



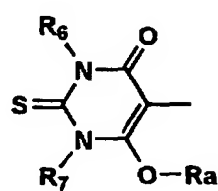
一般式(2-8)



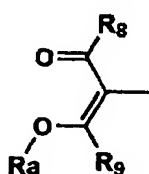
一般式(2-9)



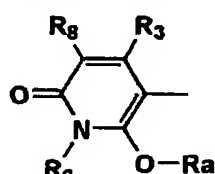
一般式(2-10)



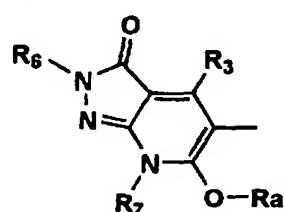
一般式(2-11)



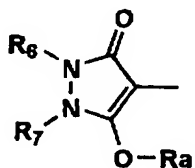
一般式(2-12)



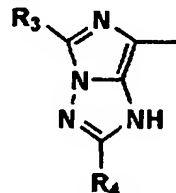
一般式(2-13)



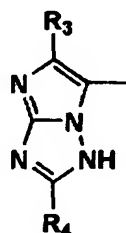
一般式(2-14)



一般式(2-15)



一般式(2-16)



〔式中、 R_2 は置換基を表し、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 又は R_a は水素原子又は置換基を表す。 n は0、1又は2の整数を表す。 n が複数の時、 R_2 は同じであっても異なってもよく、互いに結合して環を形成してもよい。 Z

は 5 ～ 6 員の各々置換基を有してもよい含窒素複素環を形成する原子群を表し、該複素環は更に別の環と縮合環を形成しても良い。]

【請求項 2】 X が一般式 (1 - 2)、一般式 (1 - 4)、一般式 (1 - 5) 又は一般式 (1 - 6) で表されることを特徴とする請求項 1 記載の着色組成物。

【請求項 3】 B が一般式 (2 - 3)、一般式 (2 - 5)、一般式 (2 - 6) 又は一般式 (2 - 7) で表されることを特徴とする請求項 1 記載の着色組成物。

【請求項 4】 X が一般式 (1 - 4) で表されることを特徴とする請求項 1 記載の着色組成物。

【請求項 5】 B が一般式 (2 - 5) で表されることを特徴とする請求項 1 記載の着色組成物。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の着色組成物とポリマーとを含有する着色微粒子を水系媒体に分散してなることを特徴とする着色微粒子分散物。

【請求項 7】 請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の着色組成物と、沸点 1 5 0 ～ 6 0 0 ℃ の高沸点有機溶媒とを含有する着色微粒子を水系媒体に分散してなることを特徴とする着色微粒子分散物。

【請求項 8】 請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の着色組成物、ポリマーおよび沸点 1 5 0 ～ 6 0 0 ℃ の高沸点有機溶媒を含有する着色微粒子を水系媒体に分散してなることを特徴とする着色微粒子分散物。

【請求項 9】 コア／シェル構造を有し、前記着色微粒子がコア部に含有されていることを特徴とする請求項 6 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の着色微粒子分散物。

【請求項 1 0】 請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の着色組成物又は請求項 6 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の着色微粒子分散物を含有することを特徴とするインクジェット用インク。

【請求項 1 1】 請求項 1 0 に記載のインクジェット用インクを用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特定の色素を含有する着色組成物、着色微粒子分散物、インクジェット用インク及びその記録方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、プリンタ、印刷機、マーカー、筆記具等に用いられる記録材料、インキング材料にも脱溶剤化、水性化が求められてきている。特にインクジェット記録に用いられる水性の記録材料としては水溶性染料の水溶液を主体としたもの、顔料の微分散体を主体としたものが広く用いられている。

【 0 0 0 3 】

水溶性染料を用いた水性インクとしては主として酸性染料、直接染料、一部の食品用染料等に分類される水溶性染料の水溶液に、保湿剤としてグリコール類、アルカノールアミン類、表面張力の調整のための界面活性剤、更に必要に応じて増粘剤等を添加したものが用いられている。これら水溶性染料を用いた水性インクは、筆先、あるいはプリンターでの目詰まりに対する高い信頼性から、最も一般的に用いられているが、記録紙上でにじみやすく、使用用途の限定、記録品位の低下を余儀なくされている。即ち、記録紙に単に浸透し、乾燥固着しているだけの水溶性染料は「染着」しているとはいえず、耐候堅牢度は非常に低い。

【 0 0 0 4 】

一方、水溶性染料を用いた水性インクにおいて、耐水性、耐光堅牢性が低いという問題を解決するために油溶性染料あるいは疎水性染料により水分散性樹脂を着色したインクジェット記録用インクの提案がなされている。例えば特開昭 5 5 - 1 3 9 4 7 1 号、特開昭 5 8 - 4 5 2 7 2 号、特開平 3 - 2 5 0 0 6 9 号、特開平 8 - 2 5 3 7 2 0 号、特開平 8 - 9 2 5 1 3 号、特開平 8 - 1 8 3 9 2 0 号、特開 2 0 0 1 - 1 1 3 4 7 等には油溶性染料によって染色された乳化重合粒子または分散した重合粒子を用いたインクが提案されている。

【 0 0 0 5 】

しかし、上記重合粒子を用いたインクは粒子同士の凝集、沈降が起こりやすくインクの安定性に劣っていた。また、印字した画像として、色相に難点があり、印字濃度も低いという欠点を有していた。

【 0 0 0 6 】

一方、特開 2 0 0 1 - 1 8 1 5 4 7、同 2 0 0 1 - 2 7 1 0 0 0、同 2 0 0 1 - 2 7 1 0 0 2、同 2 0 0 1 - 2 9 4 7 7 0、同 2 0 0 1 - 2 9 4 7 7 1、同 2 0 0 1 - 2 6 1 9 9 0 には特定の油溶性色素と油溶性ポリマーとを含む着色微粒子を水系媒体に分散してなるインクが開示されている。

【 0 0 0 7 】

これらのインクは上記の欠点である粒子同士の凝集、沈降、色相劣化、低濃度であるといった欠点に対しての改良が見られているが、そのレベルは十分とは言いがたい。また印字した画像の耐光性の点では全く不十分であり大幅な改良が望まれていた。

【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、色画像の耐光性及び分散安定性に優れ、高濃度で、良好な色再現性（色調）に優れた着色組成物、着色微粒子分散物、これを用いた色再現性、吐出安定性に優れたインクジェット用インク及びその記録方法を提供することにある。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、以下の構成によって達成された。

【 0 0 1 0 】

1. 前記一般式（1）で表される色素を含有することを特徴とする着色組成物

【 0 0 1 1 】

2. Xが一般式（1-2）、一般式（1-4）、一般式（1-5）又は一般式（1-6）で表されることを特徴とする前記1記載の着色組成物。

【 0 0 1 2 】

3. Bが一般式(2-3)、一般式(2-5)、一般式(2-6)又は一般式(2-7)で表されることを特徴とする前記1記載の着色組成物。

【0013】

4. Xが一般式(1-4)で表されることを特徴とする前記1記載の着色組成物。

【0014】

5. Bが一般式(2-5)で表されることを特徴とする前記1記載の着色組成物。

【0015】

6. 前記1～5のいずれか1項に記載の着色組成物とポリマーとを含有する着色微粒子を水系媒体に分散してなることを特徴とする着色微粒子分散物。

【0016】

7. 前記1～5のいずれか1項に記載の着色組成物と、沸点150～600℃の高沸点有機溶媒とを含有する着色微粒子を水系媒体に分散してなることを特徴とする着色微粒子分散物。

【0017】

8. 前記1～5のいずれか1項に記載の着色組成物、ポリマーおよび沸点150～600℃の高沸点有機溶媒を含有する着色微粒子を水系媒体に分散してなることを特徴とする着色微粒子分散物。

【0018】

9. コア/シェル構造を有し、前記着色微粒子がコア部に含有されていることを特徴とする前記6～8のいずれか1項に記載の着色微粒子分散物。

【0019】

10. 前記1～5のいずれか1項に記載の着色組成物又は前記6～9のいずれか1項に記載の着色微粒子分散物を含有することを特徴とするインクジェット用インク。

【0020】

11. 前記10に記載のインクジェット用インクを用いて記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法。

【 0 0 2 1 】

本発明を更に詳しく説明する。まず、本発明に係る色素について詳述する。一般式 (1) において、Xは前記一般式 (1-1) ~ (1-15) を表し、Bは前記一般式 (2-1) ~ (2-16) を表す。

【 0 0 2 2 】

R_2 は置換基を表し、 $R_2 \sim R_9$ は各々水素原子又は置換基を表すが、置換基とは、ハロゲン原子、アルキル基（炭素数1~12のアルキル基、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、ヒドロキシエチル基、メトキシエチル基、シアノエチル基、トリフルオロメチル基、3-スルホプロピル基、4-スルホブチル基等）、シクロアルキル基（例えばシクロヘキシル基、シクロペンチル基等）、アラルキル基（例えばベンジル基、2-フェネチル基等）、アリール基（例えばフェニル基、*p*-トリル基、*p*-メトキシフェニル基、*o*-クロロフェニル基、*m*-(3-スルホプロピルアミノ)フェニル基等）、ヘテロ環式基（例えば2-ピリジル基、2-チエニル基、2-フリル基等）、アルコキシ基（炭素数1~12のアルコキシ基、例えばメトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、3-カルボキシプロポキシ基等）、アリールオキシ基（例えばフェノキシ基、*p*-メトキシフェニル基、*o*-メトキシフェノキシ基等）、アシルアミノ基（例えばアセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、3, 5-ジスルホベンゾイルアミノ基等）、スルホニルアミノ基（例えばメタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基、3-カルボキシベンゼンスルホニルアミノ基等）、ウレイド基（例えば3-メチルウレイド基、3, 3-ジメチルウレイド基、3-フェニルウレイド基等）、アルコキシカルボニルアミノ基（例えばエトキシカルボニルアミノ基等）、アルキルチオ基（例えばメチルチオ基、エチルチオ基等）、アリールチオ基（例えばフェニルチオ基、*p*-トリルチオ基等）、アルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等）、カルバモイル基（例えばメチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基等）、スルファモイル基（例えばジメチルスルファモイル基、ジ-(2-ヒドロキシエチル)スルファモイル基等）、スルホニル基（例えばメタンスルホニル基、フェニルス

ルファモイル基等)、アシル基(アセチル基、ベンゾイル基等)、シアノ基、およびアミノ基(例えばメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等)、スルホン酸基(又はその塩)、カルボン酸基(又はその塩)が挙げられる。それらは、更に置換基を有していてもよい。

【0023】

Zは5～6員の各々置換基を有してもよい含窒素複素環を形成する原子群を表すが、該複素環の具体例として、ピロール、ピラゾール、イミダゾール、トリアゾール、チアジアゾール、オキサゾール、チアゾール、ピラン、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、トリアジン、インドール、ベンゾチオフェン、ベンズイミダゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール、プリン、キノリン、イソキノリン、クマリン、クロマン、3H-ピロール、3H-ピロリジン、オキサゾリジン、イミダゾリジン、チアゾリジン、3H-インドール、インダンジオン、バルビツール、ピラゾロアゾール、イミダゾアゾール、ピロロアゾールなどの各環を挙げることができる。好ましくはピリジン、ピリミジン、ピラゾール、トリアゾール、イミダゾール、オキサゾール、ピロール、3H-インドール等が挙げられる。これらの環は、更に他の炭素環(ベンゼン環など)や複素環(ピリジン環など)と縮合環を形成してもよい。環が有しても良い置換基としては、前記の置換基と同義の基が挙げられるが、好ましくは、アルキル基、アリール基、複素環基、アシル基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、アシルアミノ基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アルコキシカルボニル基、スルホン酸基、カルボン酸基、ハロゲン原子などがあげられる、それらの基は更に置換されてもよい。

【0024】

Xは好ましくは、一般式(1-2)、一般式(1-3)、一般式(1-4)、一般式(1-5)、一般式(1-6)又は一般式(1-10)を表し、特に好ましくは、一般式(1-2)、一般式(1-4)、一般式(1-5)又は一般式(1-6)を表す。

【0025】

Bは好ましくは、一般式(2-3)、一般式(2-4)、一般式(2-5)、一般式(2-6)、一般式(2-7)又は一般式(2-11)を表し、特に好ま

しくは、一般式(2-3)、一般式(2-5)、一般式(2-6)又は一般式(2-7)を表す。

【0026】

一般式(1)において、Dは窒素原子または $=C R_1-$ を表すが、 R_1 は水素原子、又は置換基を表し、置換基とは前記と同義である。

【0027】

以下に前記一般式(1)で表される色素の具体例を示すが、本発明は以下の具体例によって限定されるものではない。

【0028】

【表 1】

色素番号	X	D	B
D-1	1-1	2-1	3-1
D-2	1-2	2-1	3-4
D-3	1-3	2-7	3-11
D-4	1-4	2-1	3-15
D-5	1-5	2-5	3-24
D-6	1-6	2-1	3-36
D-7	1-7	2-1	3-34
D-8	1-8	2-1	3-52
D-9	1-9	2-6	3-66
D-10	1-10	2-1	3-77
D-11	1-11	2-3	3-84
D-12	1-12	2-1	3-14
D-13	1-12	2-2	3-38
D-14	1-12	2-1	3-54
D-15	1-13	2-1	3-9
D-16	1-13	2-1	3-19
D-17	1-14	2-2	3-35
D-18	1-14	2-1	3-10
D-19	1-14	2-1	3-42
D-20	1-14	2-1	3-81
D-21	1-15	2-4	3-2
D-22	1-15	2-1	3-27
D-23	1-16	2-1	3-29
D-24	1-16	2-1	3-75
D-25	1-16	2-1	3-86
D-26	1-17	2-1	3-26
D-27	1-17	2-1	3-61
D-28	1-17	2-1	3-64
D-29	1-18	2-1	3-29
D-30	1-18	2-1	3-67
D-31	1-19	2-1	3-21
D-32	1-19	2-1	3-33
D-33	1-19	2-1	3-60
D-34	1-20	2-1	3-20
D-35	1-20	2-1	3-91
D-36	1-21	2-1	3-8
D-37	1-22	2-1	3-22
D-38	1-22	2-1	3-46
D-39	1-23	2-2	3-80
D-40	1-23	2-1	3-69
D-41	1-24	2-1	3-18
D-42	1-24	2-1	3-31
D-43	1-25	2-5	3-62
D-44	1-25	2-1	3-78
D-45	1-26	2-1	3-85
D-46	1-26	2-1	3-92
D-47	1-27	2-1	3-5
D-48	1-27	2-1	3-25
D-49	1-28	2-1	3-28
D-50	1-29	2-1	3-44

【0 0 2 9】

【表 2】

色素番号	X	D	B
D-51	1-30	2-1	3-82
D-52	1-31	2-1	3-3
D-53	1-31	2-1	3-30
D-54	1-31	2-6	3-48
D-55	1-32	2-1	3-49
D-56	1-32	2-1	3-52
D-57	1-32	2-1	3-57
D-58	1-32	2-1	3-74
D-59	1-33	2-2	3-86
D-60	1-33	2-1	3-89
D-61	1-33	2-1	3-16
D-62	1-33	2-1	3-37
D-63	1-34	2-1	3-14
D-64	1-34	2-1	3-38
D-65	1-34	2-1	3-90
D-66	1-34	2-1	3-88
D-67	1-35	2-1	3-17
D-68	1-35	2-1	3-28
D-69	1-35	2-1	3-23
D-70	1-35	2-1	3-47
D-71	1-35	2-1	3-51
D-72	1-35	2-1	3-60
D-73	1-36	2-1	3-73
D-74	1-36	2-1	3-12
D-75	1-36	2-1	3-17
D-76	1-36	2-1	3-50
D-77	1-36	2-1	3-65
D-78	1-36	2-1	3-79
D-79	1-36	2-1	3-55
D-80	1-37	2-1	3-13
D-81	1-37	2-1	3-40
D-82	1-38	2-1	3-83
D-83	1-38	2-1	3-76
D-84	1-39	2-1	3-5
D-85	1-39	2-7	3-65
D-86	1-39	2-1	3-59
D-87	1-40	2-1	3-79
D-88	1-40	2-1	3-25
D-89	1-40	2-1	3-43
D-90	1-41	2-1	3-71
D-91	1-41	2-1	3-73
D-92	1-41	2-1	3-87
D-93	1-42	2-1	3-7
D-94	1-42	2-6	3-12
D-95	1-42	2-1	3-16
D-96	1-42	2-1	3-45
D-97	1-43	2-1	3-56
D-98	1-43	2-1	3-63
D-99	1-44	2-1	3-71
D-100	1-44	2-1	3-68

【0030】

【表 3】

色素番号	X	D	B
D-101	1-45	2-1	3-90
D-102	1-45	2-1	3-9
D-103	1-46	2-1	3-27
D-104	1-47	2-1	3-32
D-105	1-47	2-1	3-38
D-106	1-47	2-1	3-79
D-107	1-47	2-1	3-78
D-108	1-48	2-1	3-83
D-109	1-48	2-1	3-19
D-110	1-48	2-1	3-39
D-111	1-49	2-1	3-9
D-112	1-49	2-1	3-14
D-113	1-50	2-1	3-21
D-114	1-50	2-2	3-30
D-115	1-51	2-1	3-34
D-116	1-51	2-1	3-51
D-117	1-52	2-1	3-4
D-118	1-52	2-1	3-17
D-119	1-52	2-1	3-35
D-120	1-52	2-1	3-52
D-121	1-53	2-1	3-8
D-122	1-54	2-3	3-38
D-123	1-54	2-1	3-26
D-124	1-54	2-1	3-54
D-125	1-54	2-1	3-64
D-126	1-55	2-1	3-6
D-127	1-55	2-1	3-21
D-128	1-55	2-1	3-44
D-129	1-56	2-1	3-67
D-130	1-56	2-1	3-48
D-131	1-56	2-4	3-51
D-132	1-56	2-1	3-77
D-133	1-57	2-1	3-13
D-134	1-57	2-1	3-18
D-135	1-57	2-1	3-30
D-136	1-58	2-1	3-58
D-137	1-58	2-1	3-61
D-138	1-58	2-1	3-89
D-139	1-59	2-1	3-10
D-140	1-59	2-1	3-14
D-141	1-60	2-1	3-39
D-142	1-60	2-2	3-60
D-143	1-61	2-1	3-66
D-144	1-61	2-1	3-22
D-145	1-62	2-1	3-19
D-146	1-62	2-1	3-72
D-147	1-63	2-1	3-7
D-148	1-63	2-1	3-16
D-149	1-64	2-1	3-32
D-150	1-64	2-3	3-36

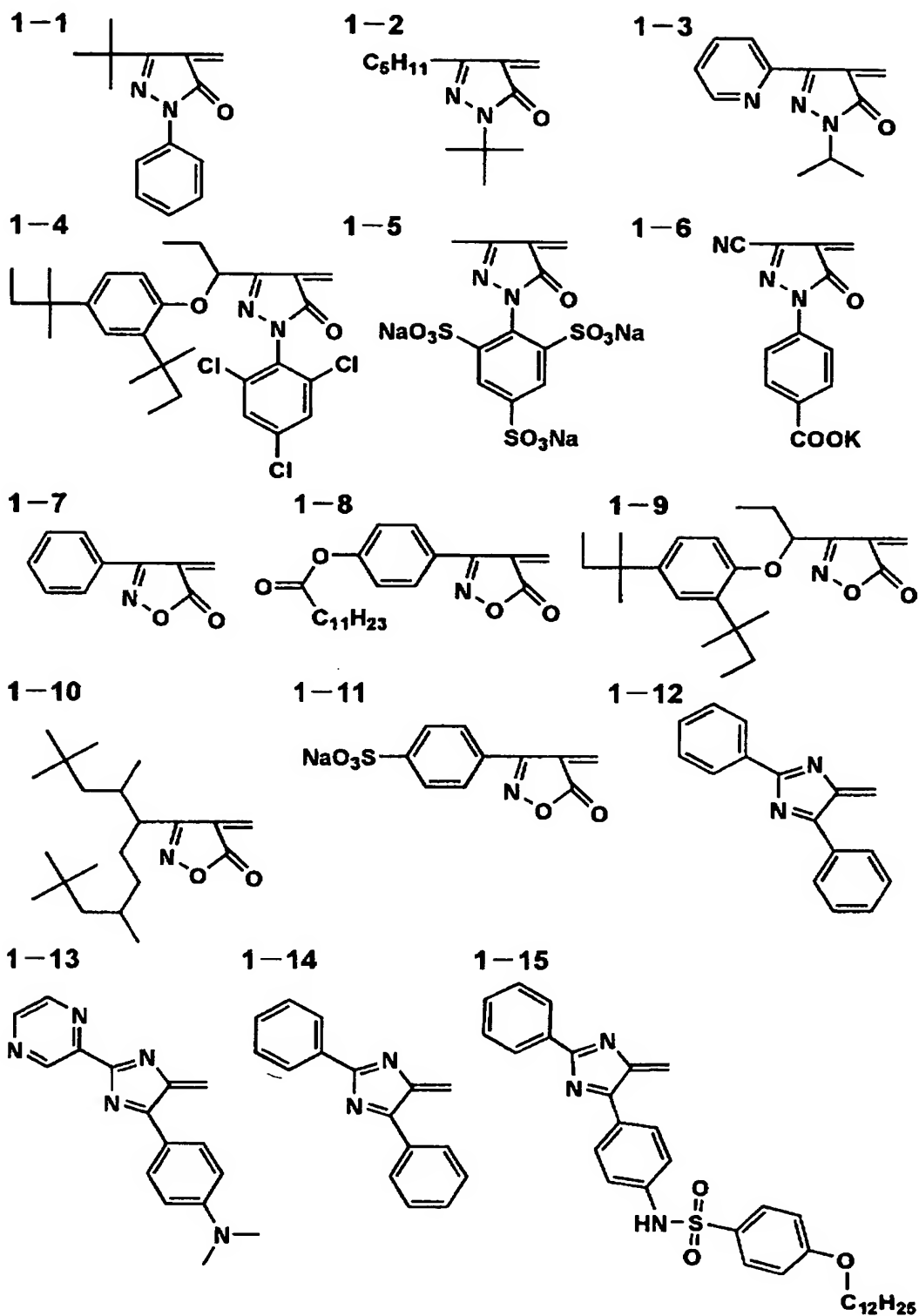
【0 0 3 1】

【表 4】

色素番号	X	D	B
D-151	1-65	2-1	3-41
D-152	1-65	2-1	3-58
D-153	1-66	2-1	3-63
D-154	1-66	2-1	3-70
D-155	1-67	2-1	3-67
D-156	1-67	2-1	3-92
D-157	1-68	2-1	3-11
D-158	1-68	2-1	3-15
D-159	1-69	2-1	3-27
D-160	1-69	2-7	3-82
D-161	1-70	2-1	3-85
D-162	1-71	2-1	3-6
D-163	1-72	2-1	3-20
D-164	1-73	2-1	3-23
D-165	1-74	2-1	3-42
D-166	1-75	2-1	3-75
D-167	1-76	2-1	3-24
D-168	1-77	2-2	3-37
D-169	1-78	2-1	3-78
D-170	1-79	2-1	3-1
D-171	1-80	2-1	3-33
D-172	1-81	2-1	3-79
D-173	1-82	2-1	3-92
D-174	1-83	2-1	3-83
D-175	1-84	2-4	3-28
D-176	1-85	2-1	3-31
D-177	1-86	2-2	3-50
D-178	1-87	2-1	3-3
D-179	1-88	2-2	3-29
D-180	1-89	2-1	3-47
D-181	1-89	2-1	3-60
D-182	1-90	2-1	3-90
D-183	1-91	2-1	3-6
D-184	1-91	2-1	3-15
D-185	1-91	2-1	3-46
D-186	1-92	2-2	3-56
D-187	1-92	2-1	3-86

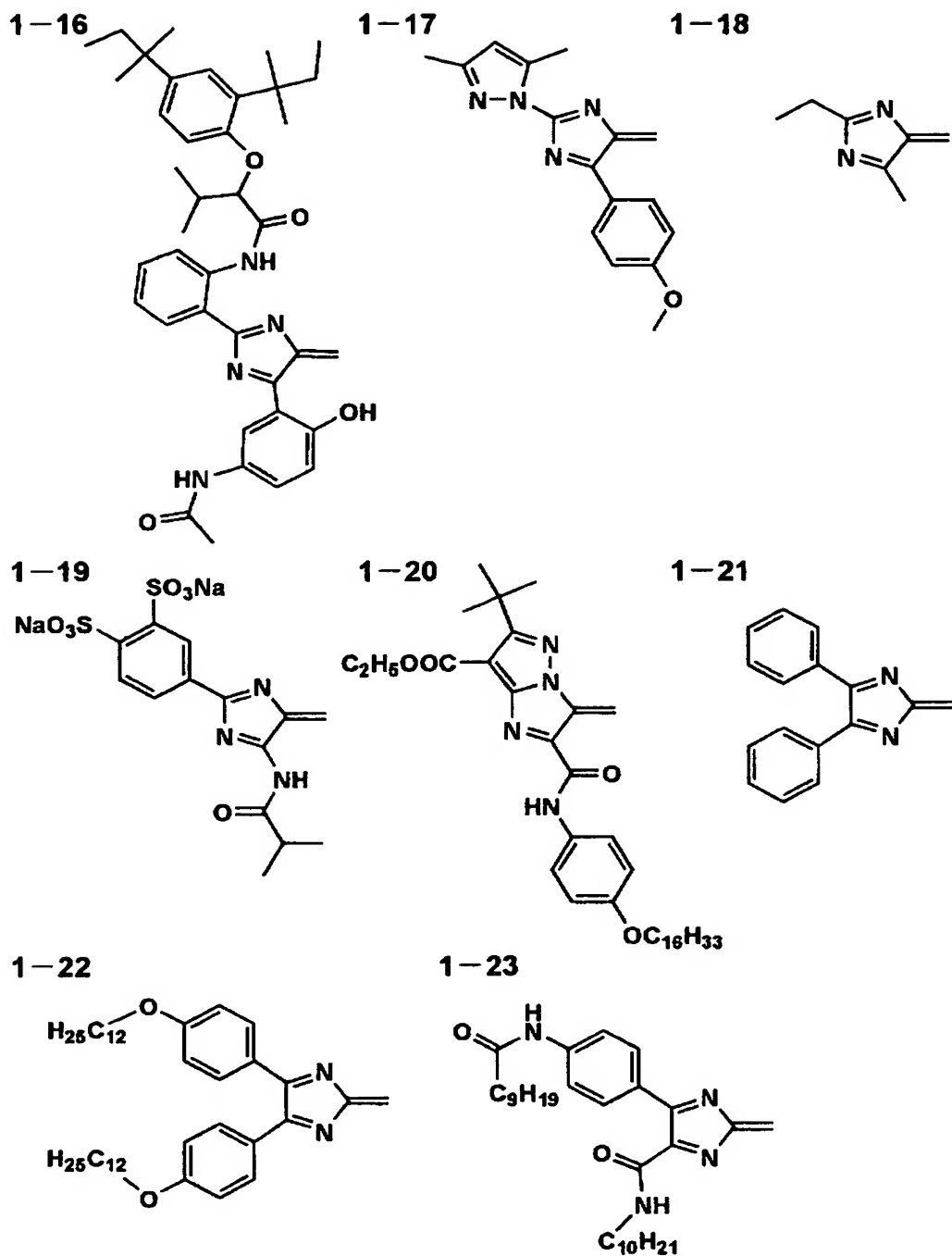
【 0 0 3 2 】

【化 3】



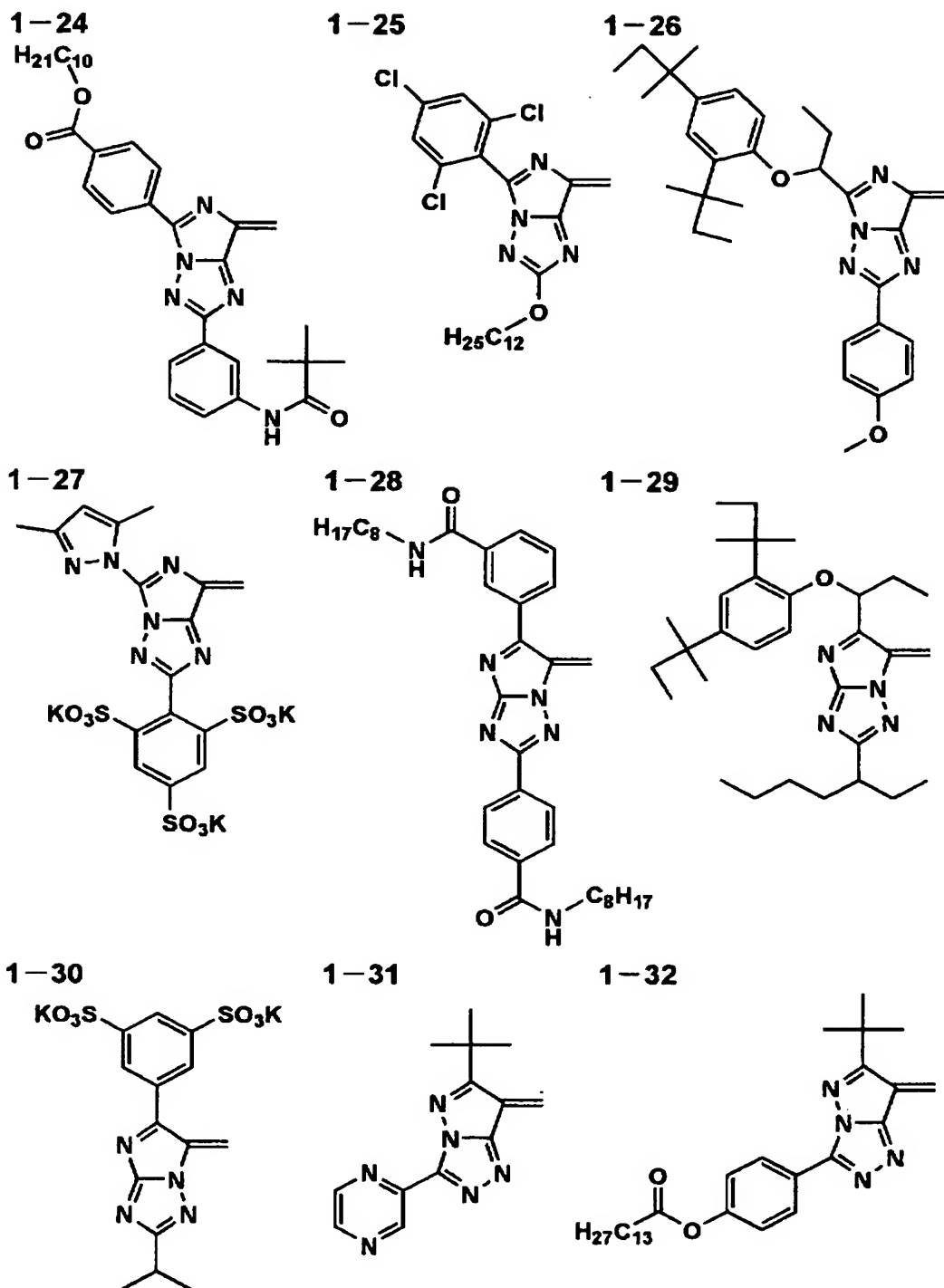
【0033】

【化 4】



【0034】

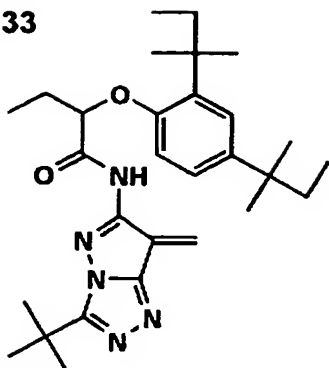
【化 5】



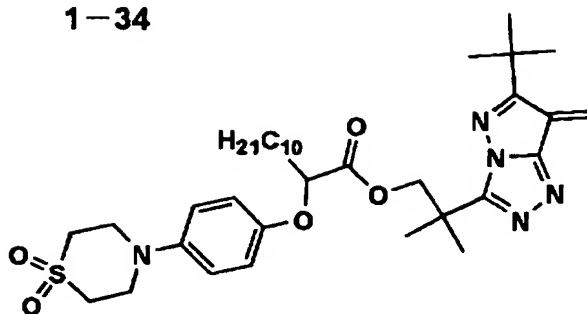
【0035】

【化 6】

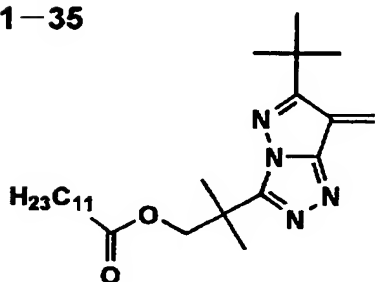
1-33



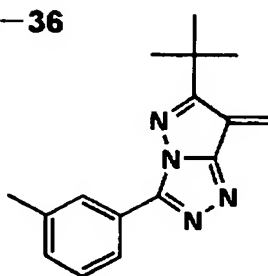
1-34



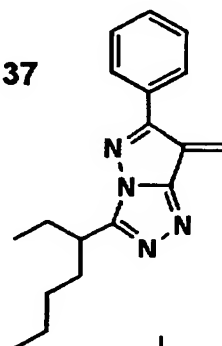
1-35



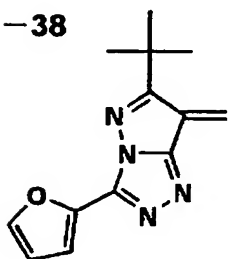
1-36



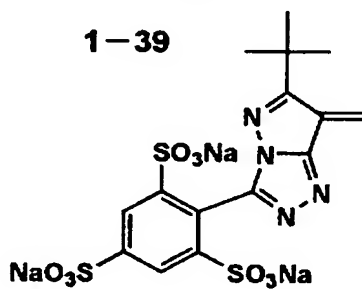
1-37



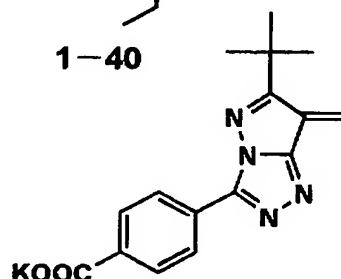
1-38



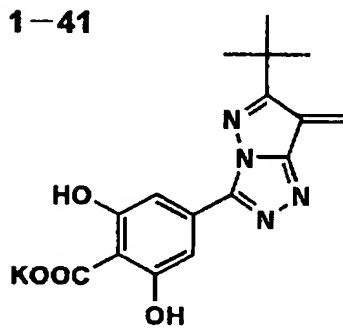
1-39



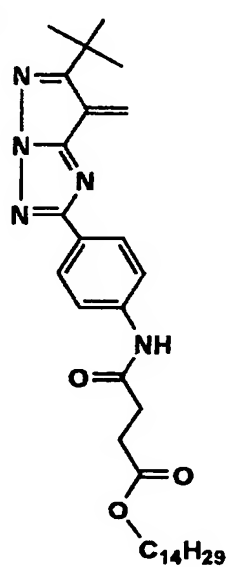
1-40



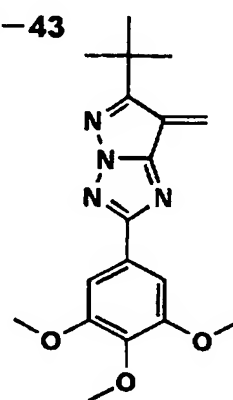
1-41



1-42

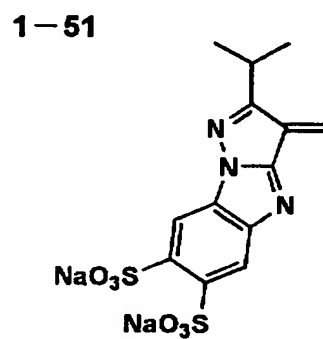
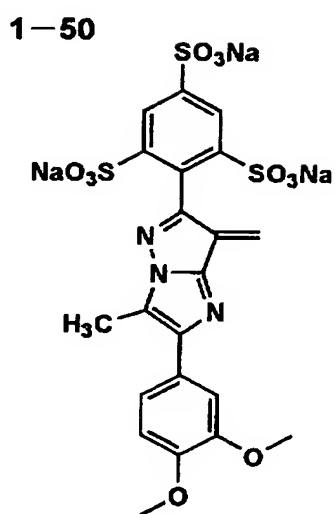
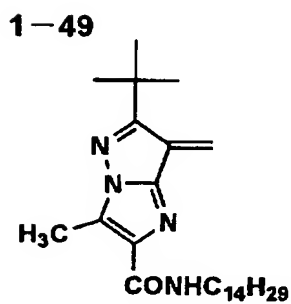
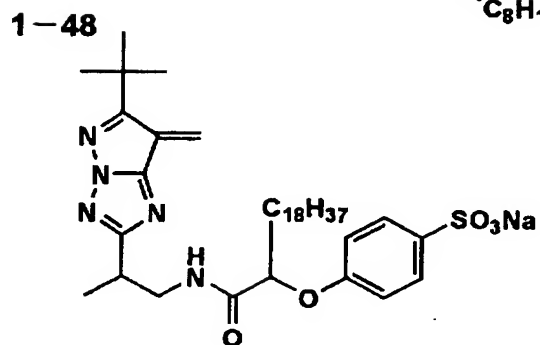
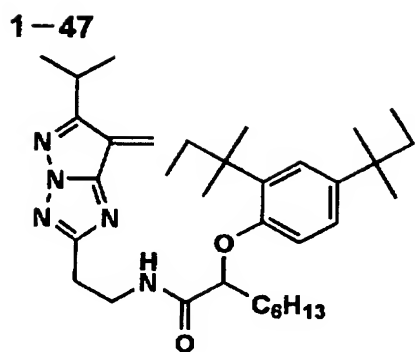
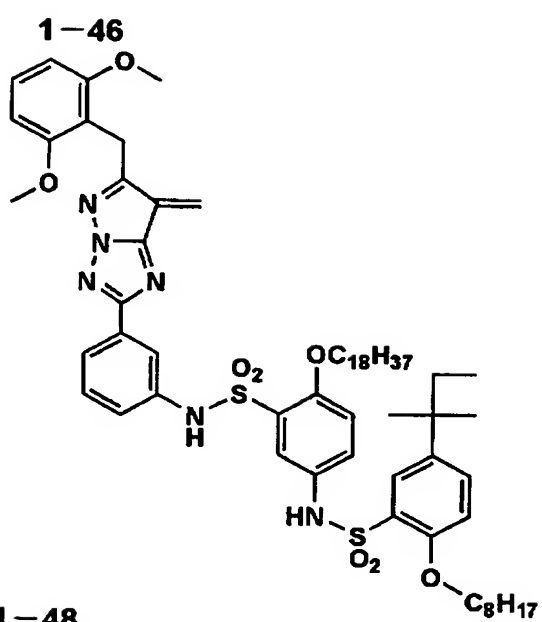
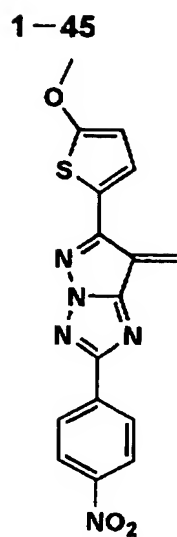
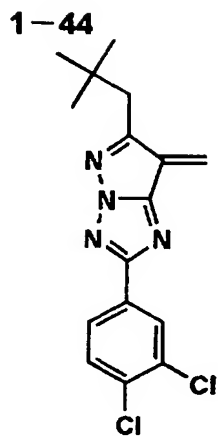


1-43



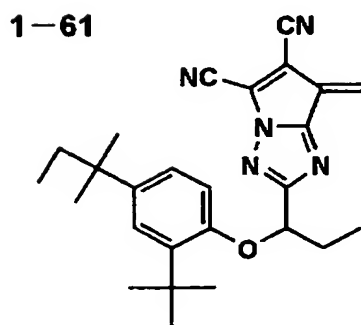
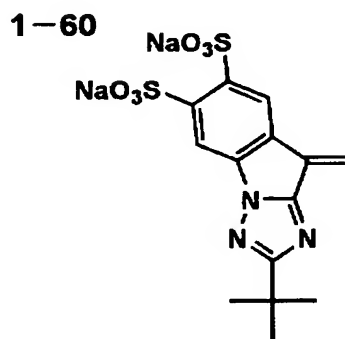
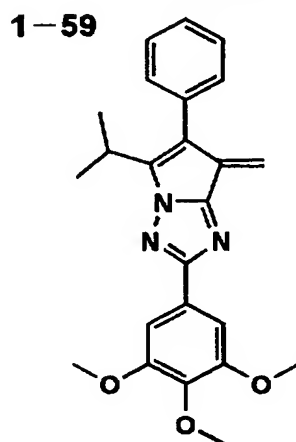
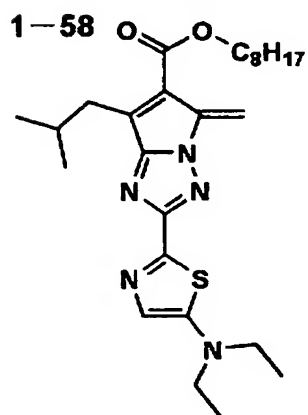
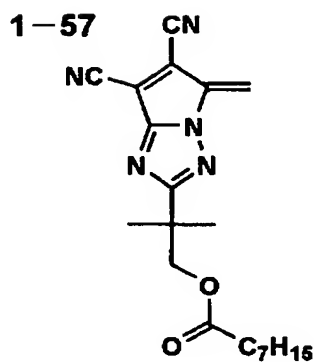
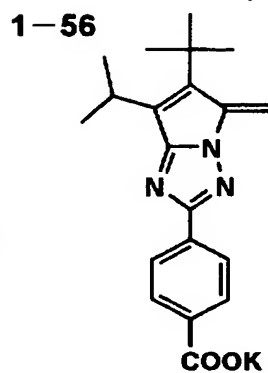
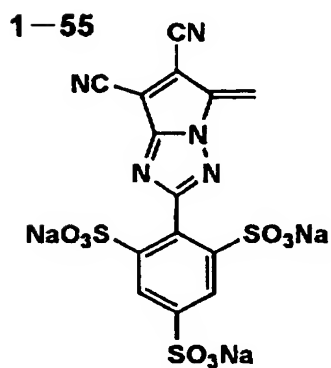
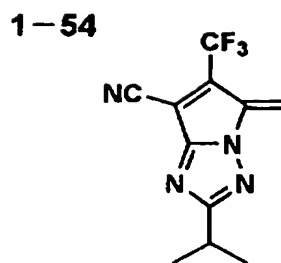
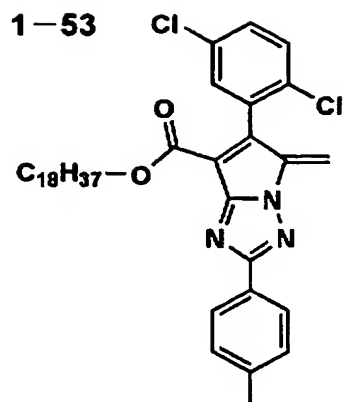
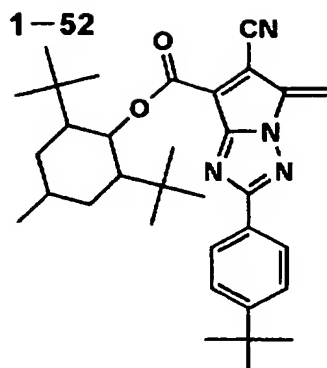
【0036】

【化 7】



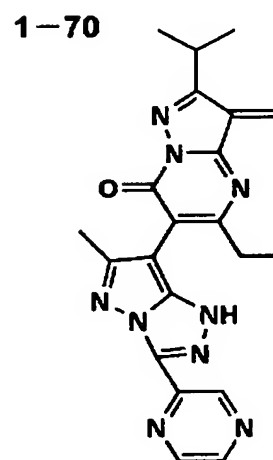
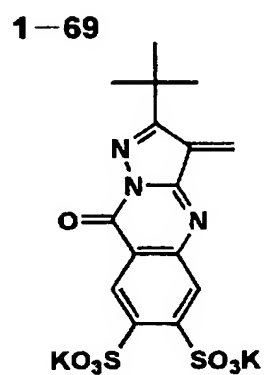
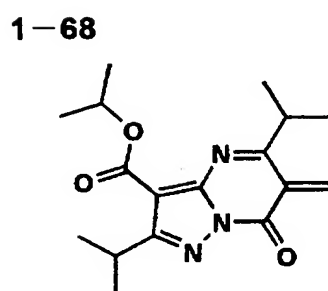
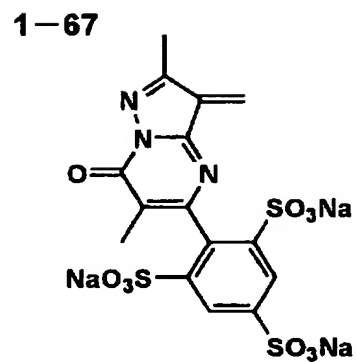
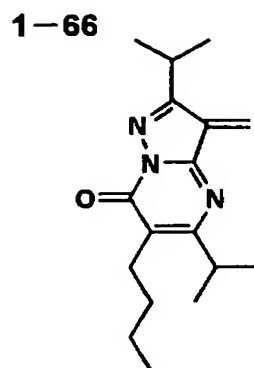
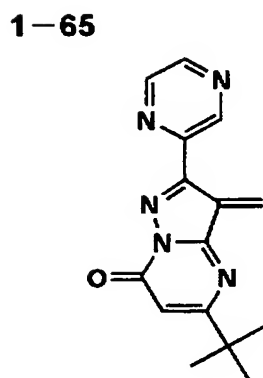
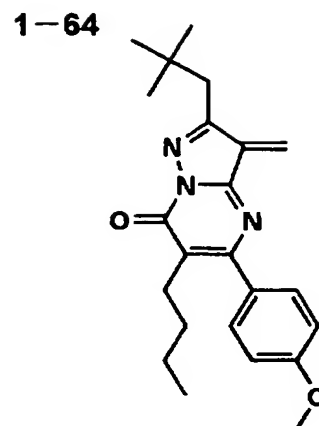
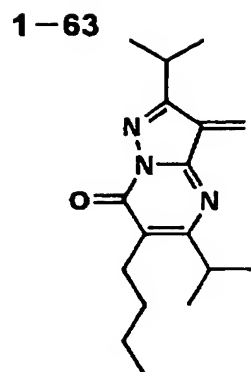
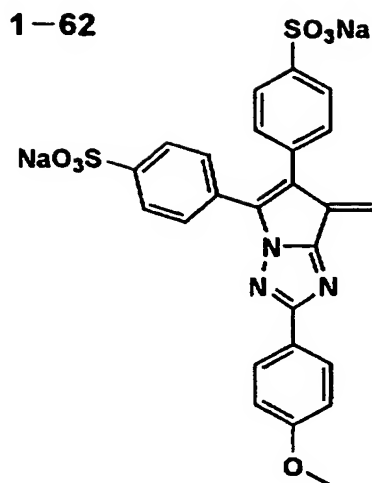
【0037】

【化 8】



【0038】

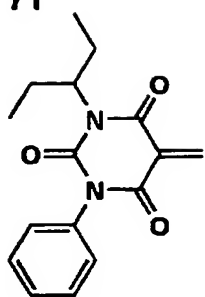
【化 9】



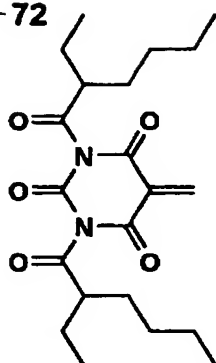
【0039】

【化 10】

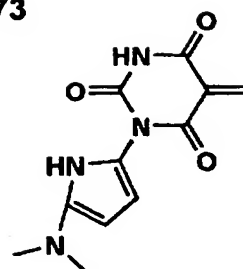
1-71



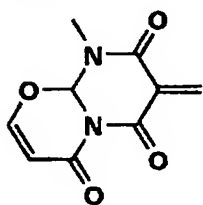
1-72



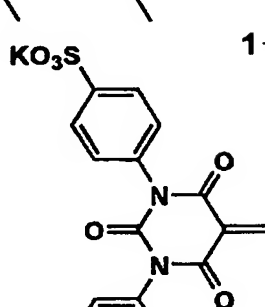
1-73



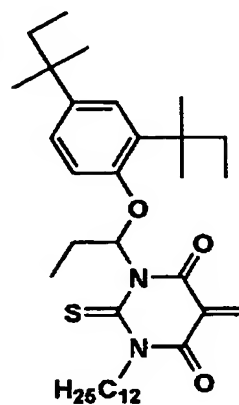
1-74



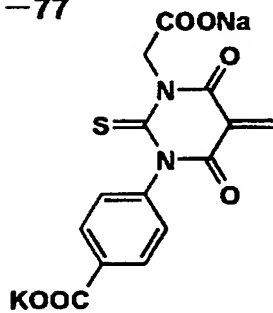
1-75



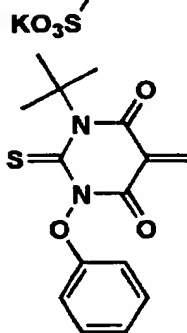
1-76



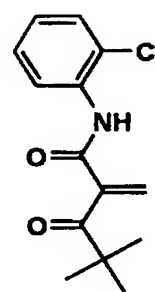
1-77



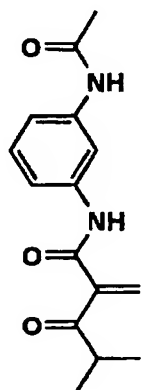
1-78



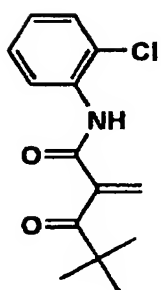
1-79



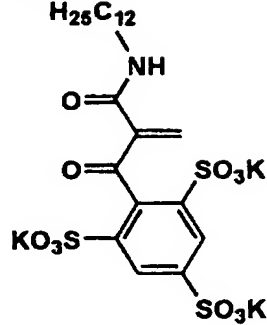
1-80



1-81

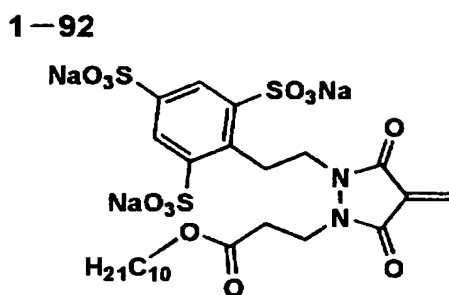
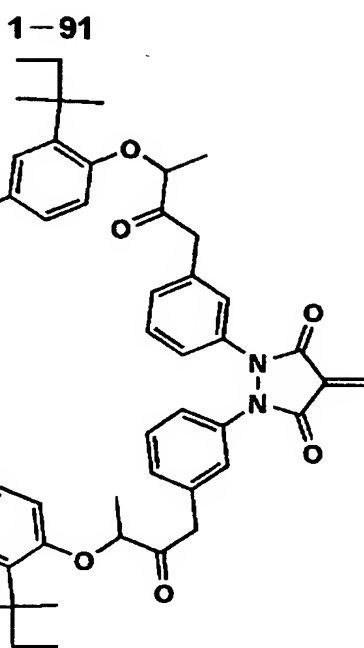
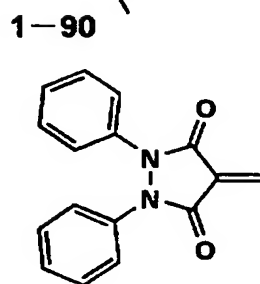
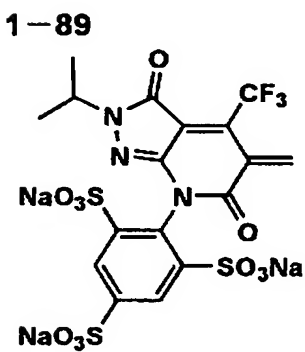
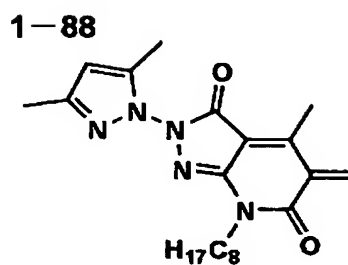
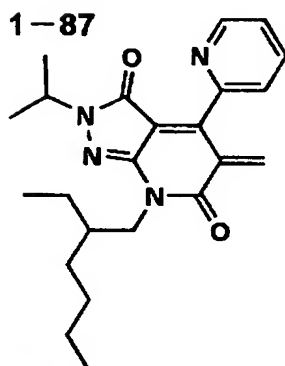
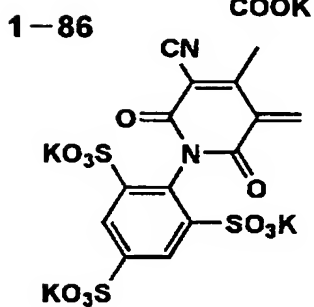
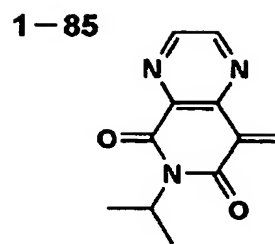
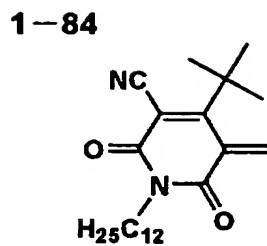
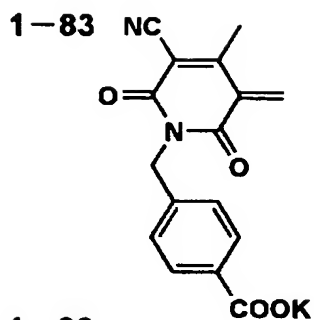


1-82



【0040】

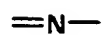
【化 11】



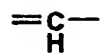
【0041】

【化 1 2】

2-1



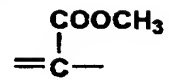
2-2



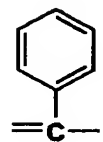
2-3



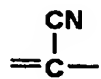
2-4



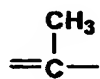
2-5



2-6

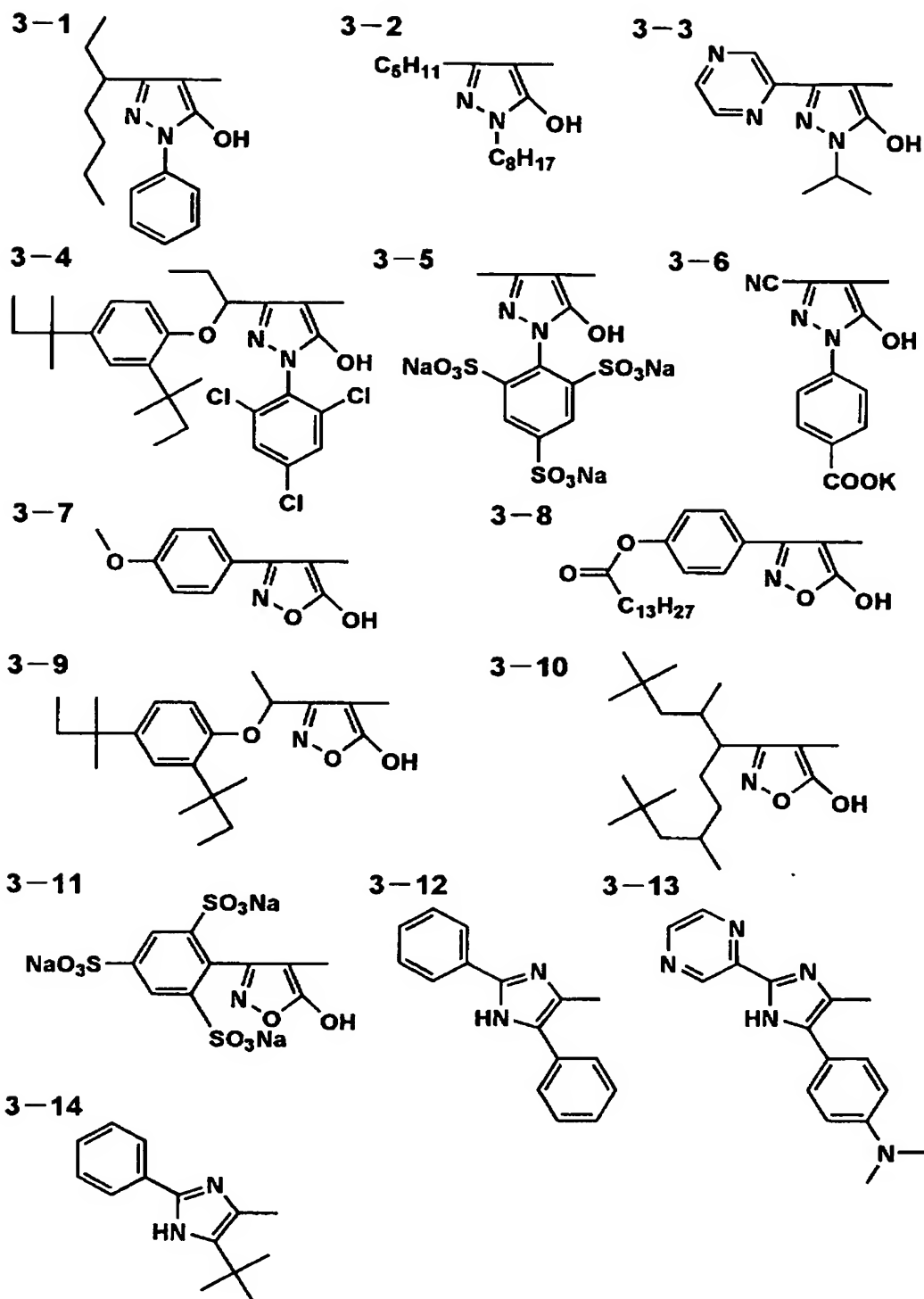


2-7



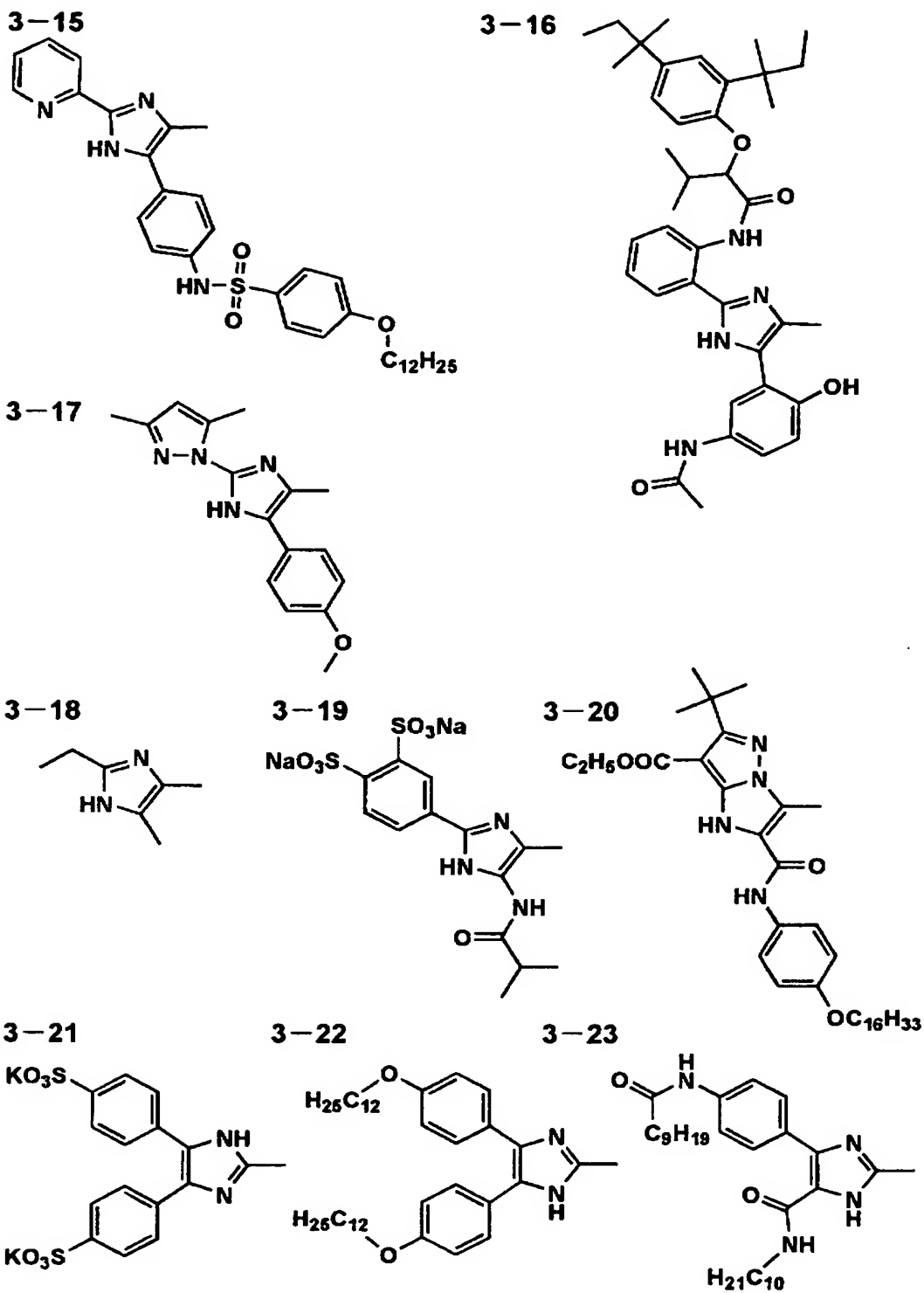
【 0 0 4 2 】

【化 13】



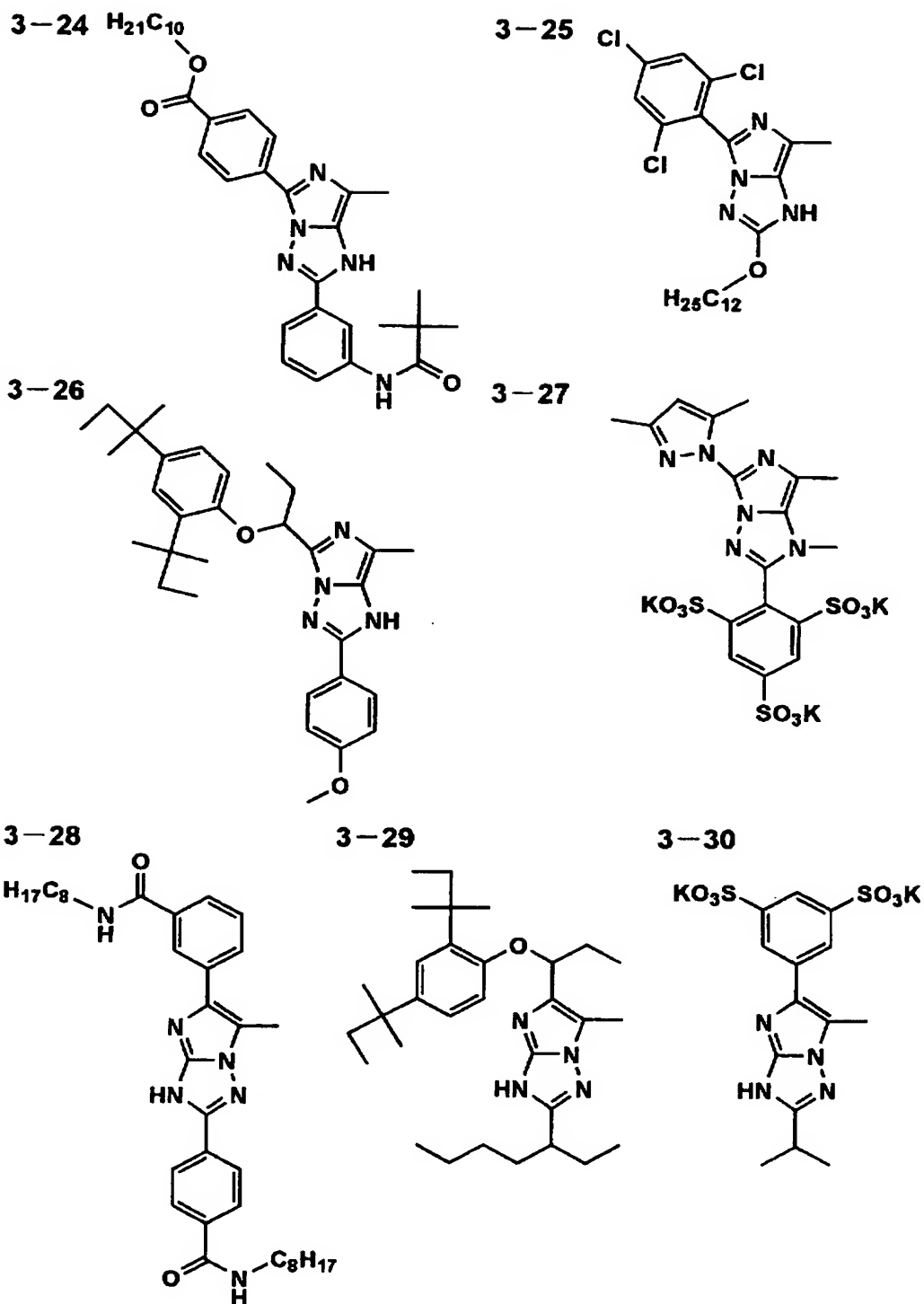
【0043】

【化 14】



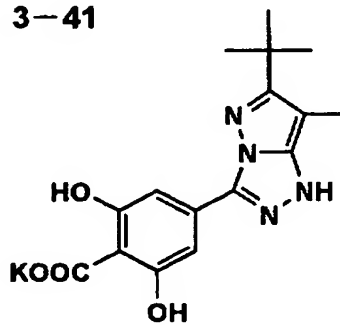
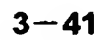
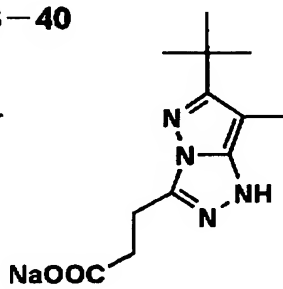
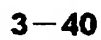
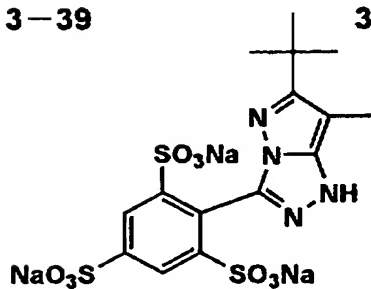
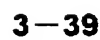
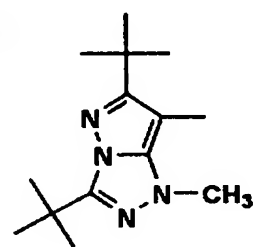
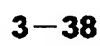
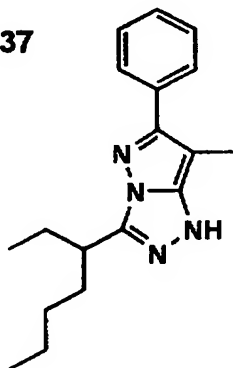
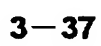
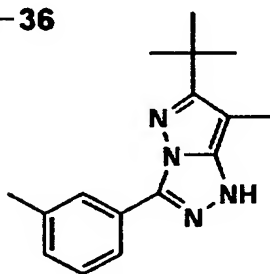
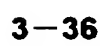
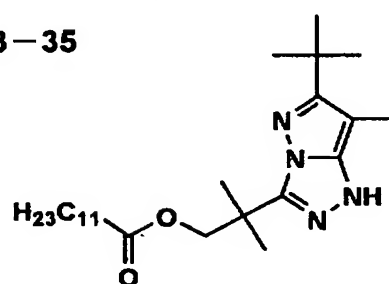
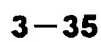
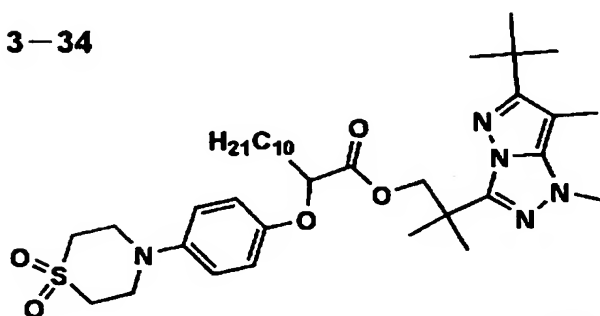
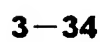
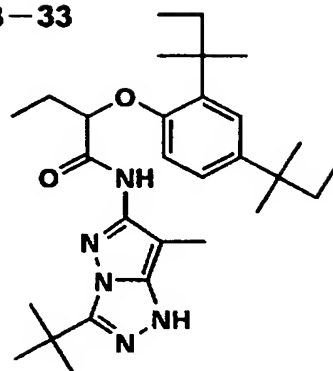
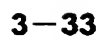
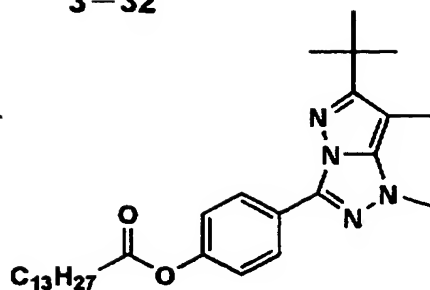
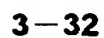
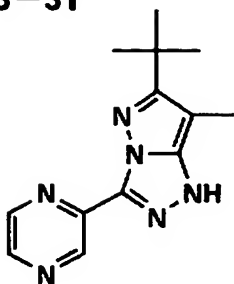
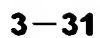
【0044】

【化 15】



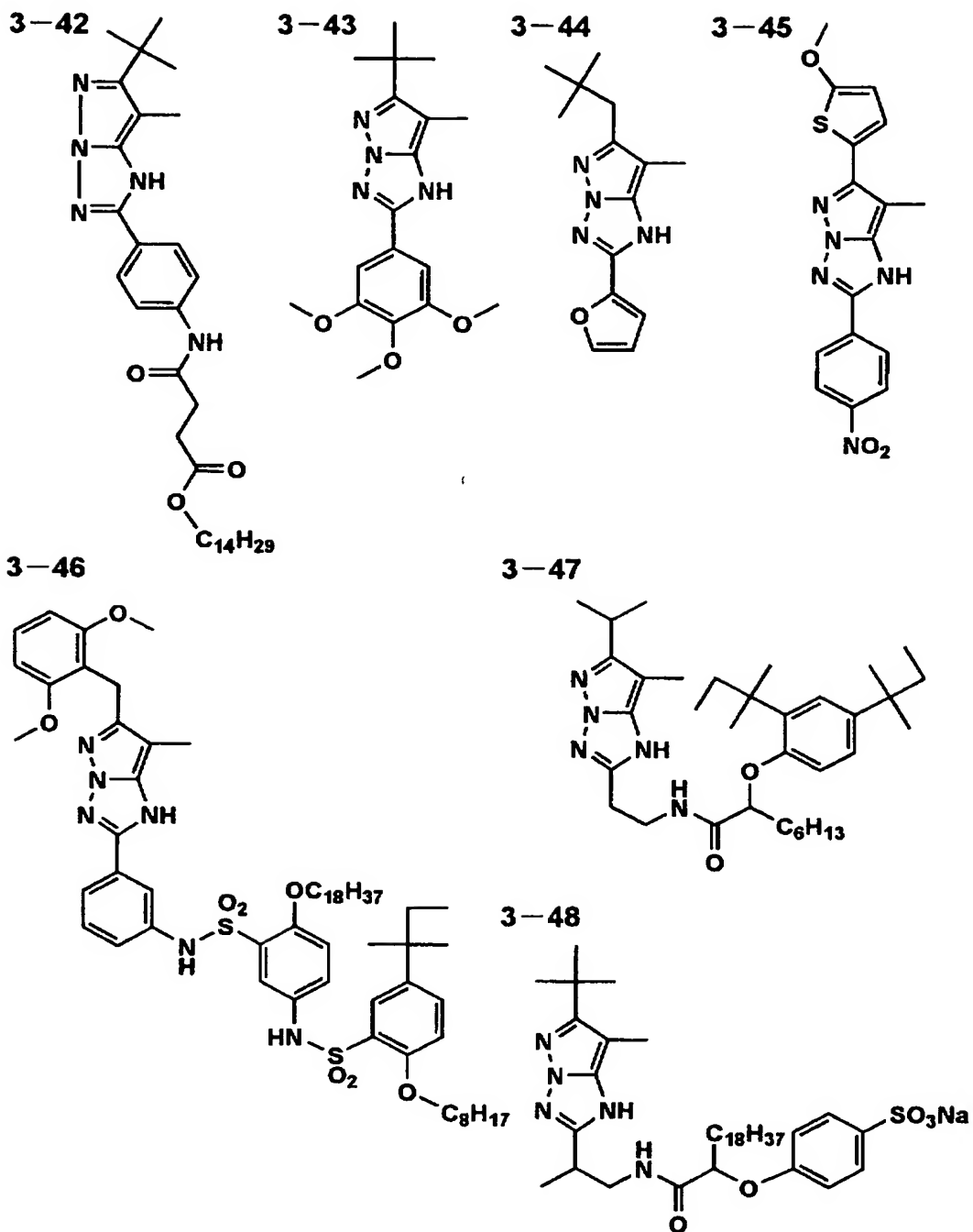
【0045】

【化 1 6】



【 0 0 4 6 】

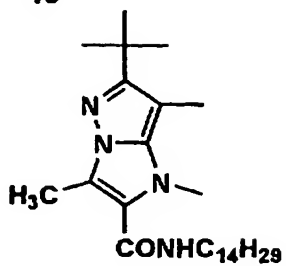
【化 17】



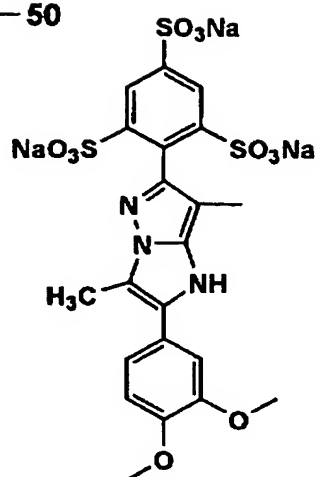
【0047】

【化 18】

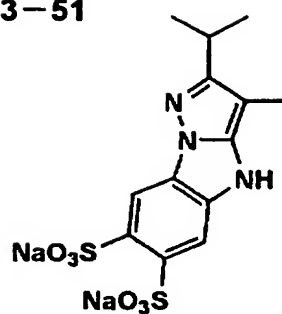
3-49



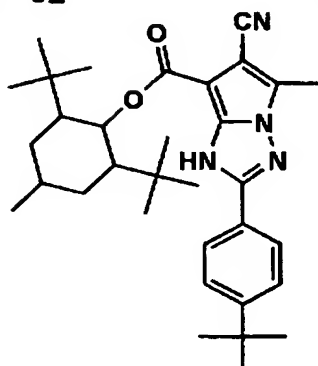
3-50



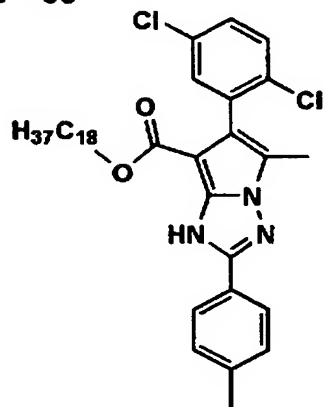
3-51



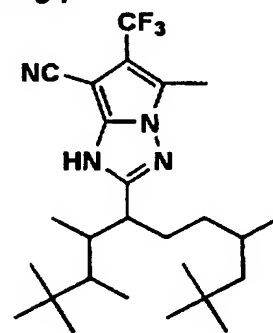
3-52



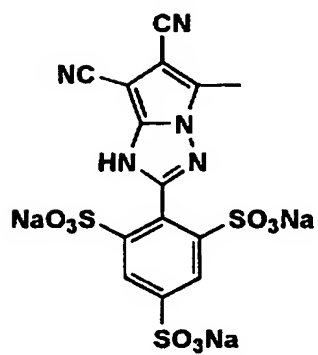
3-53



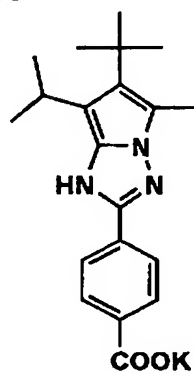
3-54



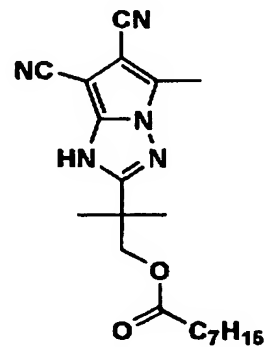
3-55



3-56

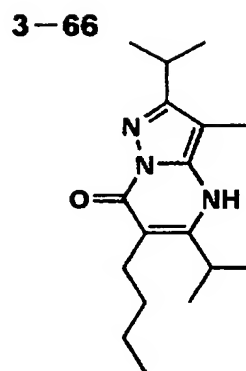
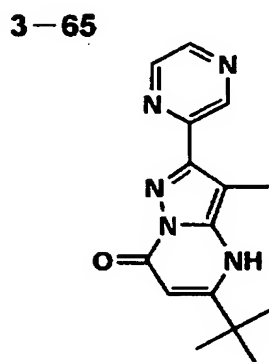
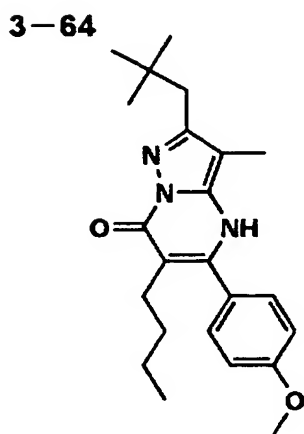
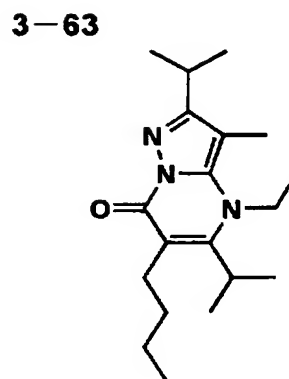
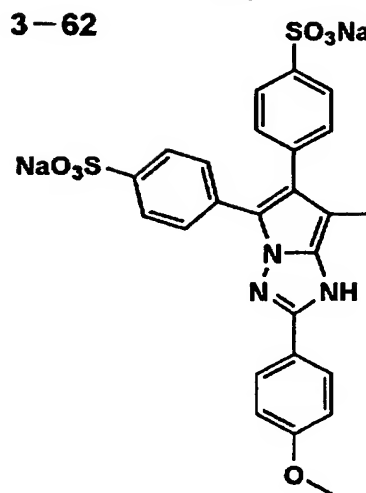
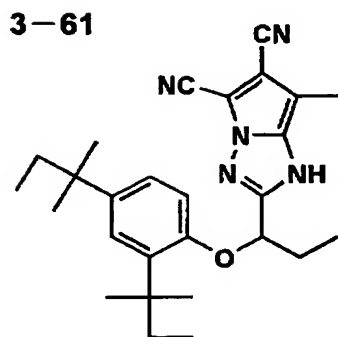
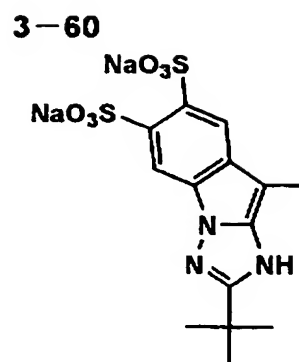
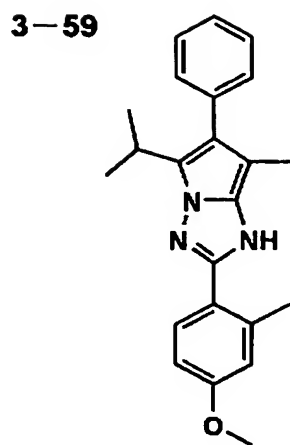
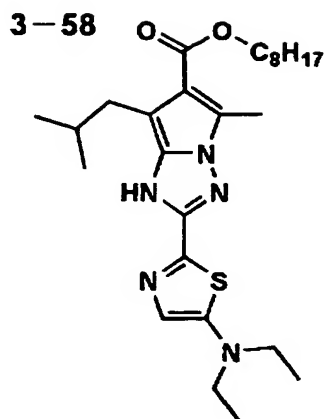


3-57



【0048】

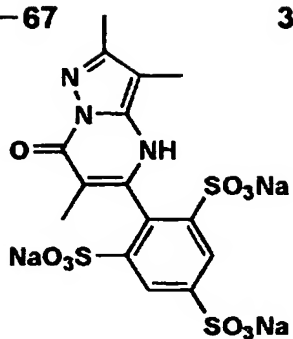
【化 19】



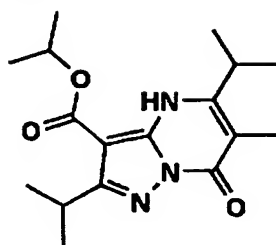
【0049】

【化 20】

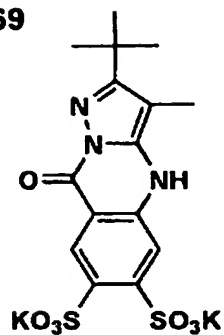
3-67



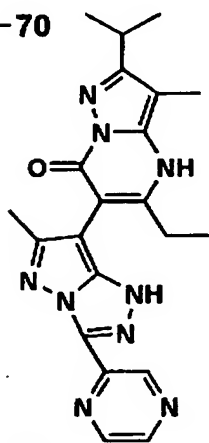
3-68



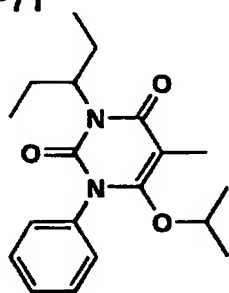
3-69



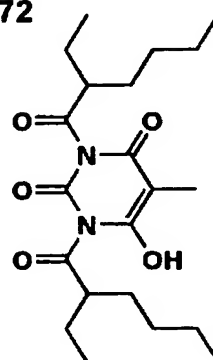
3-70



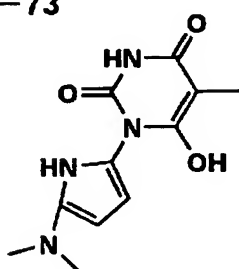
3-71



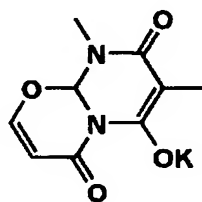
3-72



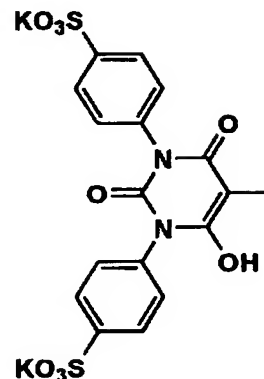
3-73



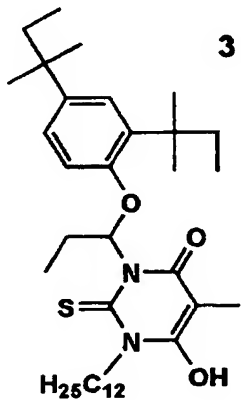
3-74



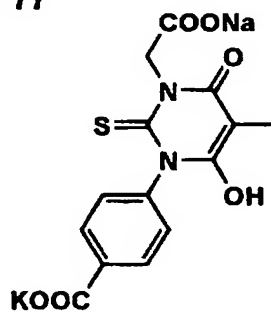
3-75



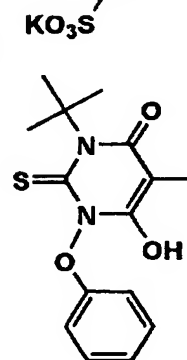
3-76



3-77

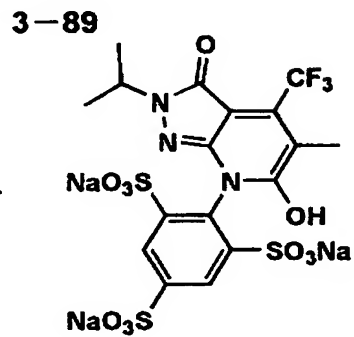
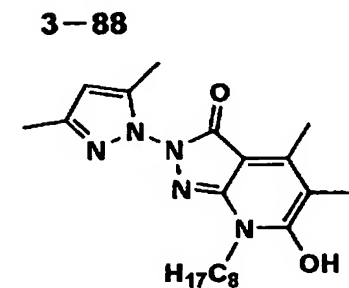
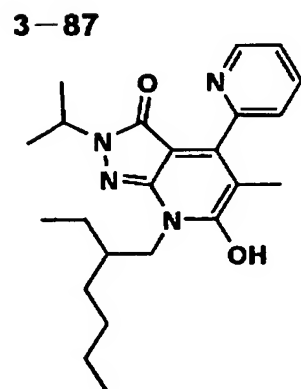
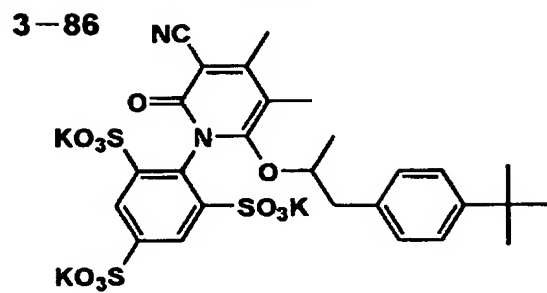
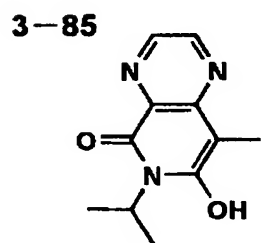
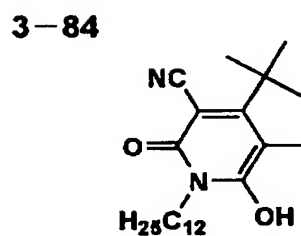
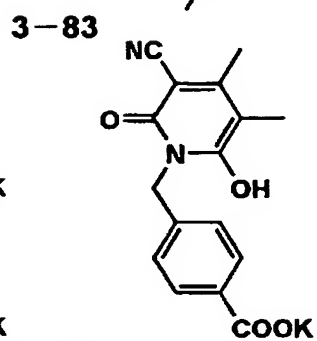
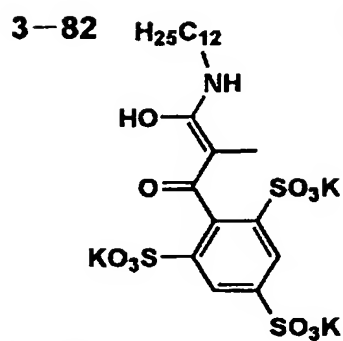
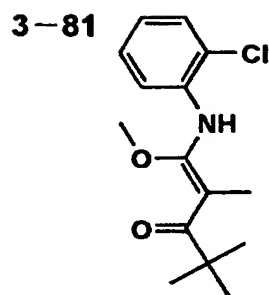
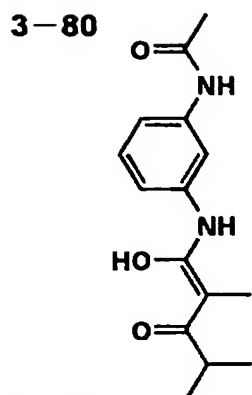
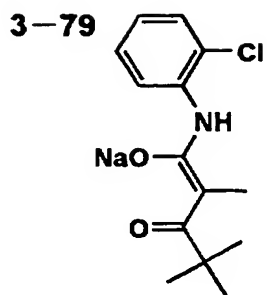


3-78



【0050】

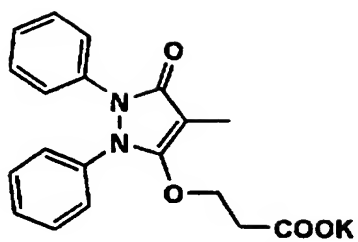
【化 2 1】



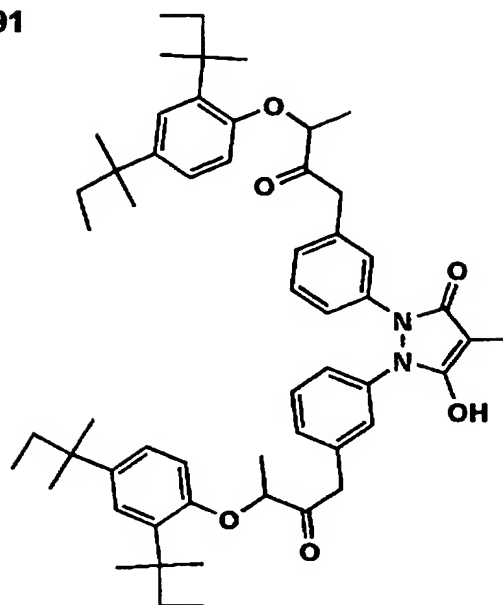
【0051】

【化 2 2】

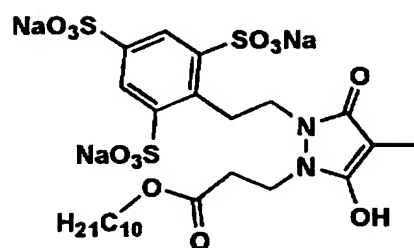
3-90



3-91



3-92

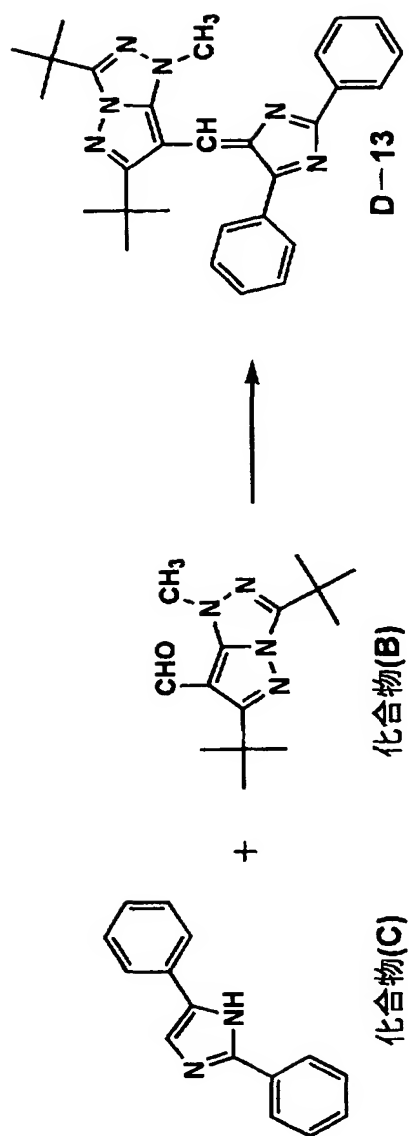


【 0 0 5 2】

合成例 1（例示化合物 D-13 の合成）

【 0 0 5 3】

【化 23】



【0054】

500mlのなす型フラスコに化合物(C)10g、化合物(B)12g、モルホリン7.2g、トルエン300mlを入れ、8時間加熱還流を行った。反応終了後、反応液を濃縮した。これをカラムクロマトグラフィーにて精製を行い、得られた粗結晶をヘキサンで再結晶し、目的物D-13を8.0g(収率43%)得た。

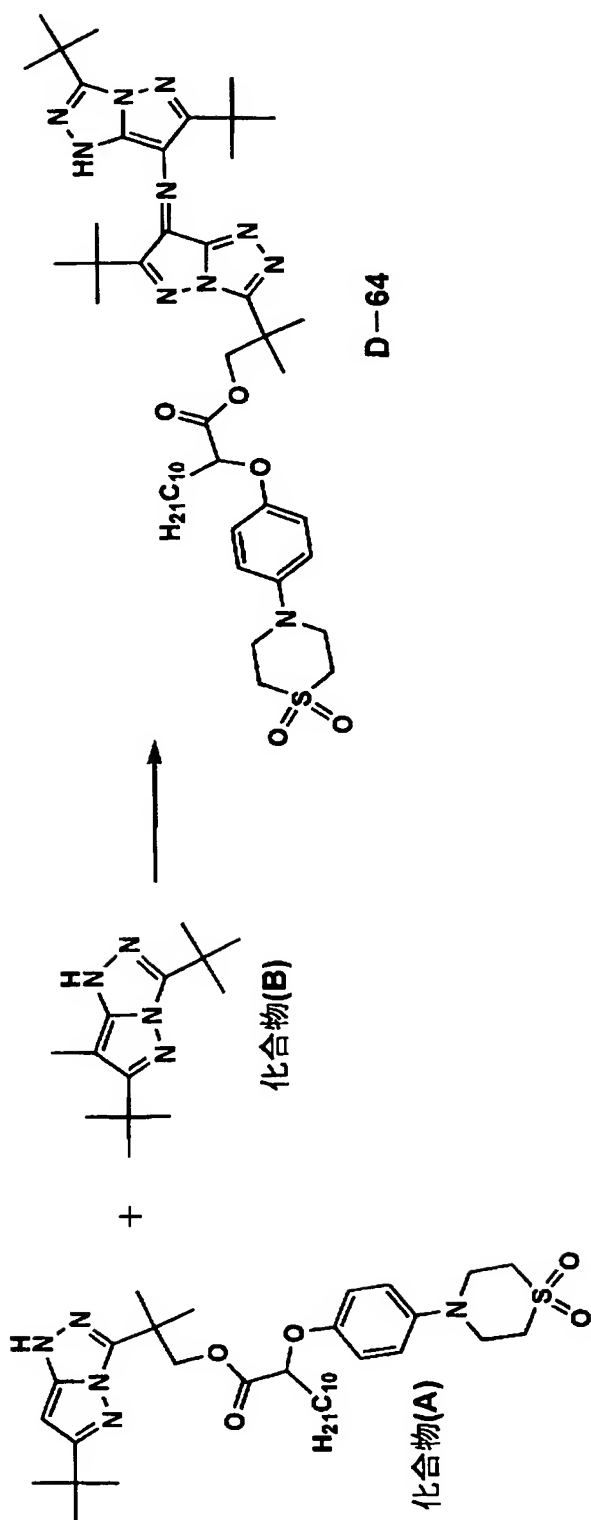
【0055】

NMR、mass スペクトルにより目的物であることを確認した。

合成例 2（例示化合物 D-64 の合成）

【 0 0 5 6 】

【化 2 4】



【0 0 5 7】

5 0 0 m l のナス型フラスコに化合物 (A) 1 0 g、化合物 (B) 3. 7 g、トルエン 3 5 0 m l、及び p - トルエンスルホン酸 3. 0 g を入れ、エステル管によって水を除去しながら、2 4 時間加熱還流を行った。反応終了後、室温まで放冷して、不溶物を除去し、濾液を濃縮し、カラムクロマトグラフィーにて精製を行った。得られた結晶をヘキサンから再結晶し、目的物 D - 6 4 を 7. 1 g (収率 5 2) 得た。

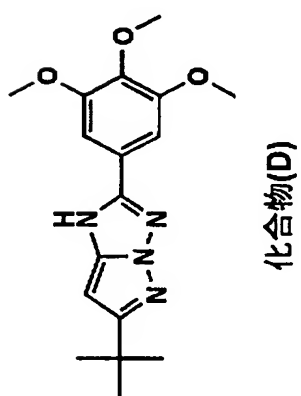
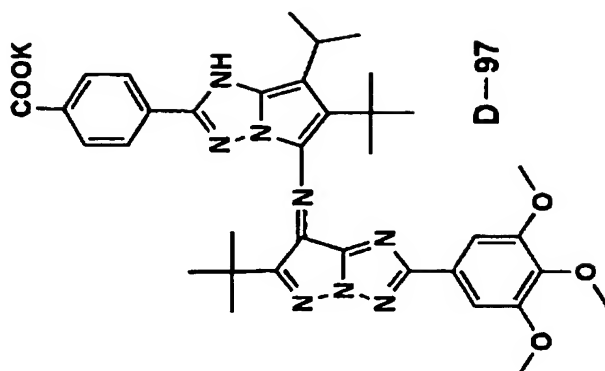
【 0 0 5 8 】

NMR、mass スペクトルにより目的物であることを確認した。

合成例 3 (例示化合物 D - 9 7 の合成)

【 0 0 5 9 】

【化 25】



【0060】

300ml なす型フラスコに化合物 (D) 5.0g、化合物 (E) 6.0g、DCC 3.1g 及びトルエン180ml を入れ、12時間加熱還流を行った。反応終了後、室温まで放冷し、不溶物を除去し、濾液を濃縮後カラムクロマトグラ

フィーにて、精製を行った。得られた結晶を 5 % の K O H 水溶液に溶解し、塩析を行い、析出した結晶を濾取して目的物 D - 9 7 を 5 . 1 g (収率 5 8 %) 得た。

【 0 0 6 1 】

NMR、mass スペクトルにより目的物であることを確認した。

他の色素も上記合成法に準じて合成できる。

【 0 0 6 2 】

ー着色組成物ー

本発明の着色組成物は、前記一般式 (1) で表される色素が、有機溶剤又は水性媒体中に溶解しているか、又は水性媒体中に分散されてなる着色組成物であるのが好ましい。なお、本明細書において、有機溶剤とは、具体的には、トルエン、酢酸エチル、メチルエチルケトン、アセトン、ジクロロメタン、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。水性媒体とは、少なくとも水を含む液体であり、更に詳しくは、水、又は水と混和性有機溶媒との混合物に、必要に応じて、界面活性剤、乾燥防止剤 (潤滑剤) 、安定剤、防腐剤等の添加物を添加したものを意味する。

【 0 0 6 3 】

前記一般式 (1) で表される色素が、水性媒体中に溶解又は分散されてなる着色組成物の実施形態としては、前記色素が水性媒体中に溶解している着色組成物、前記油溶性色素と、油溶性ポリマーとを含む着色微粒子を含む着色微粒子分散物を含む着色組成物又は、沸点が 1 5 0 ~ 4 0 0 ℃ であり、かつ 2 5 ℃ における比誘電率が 3 ~ 1 2 である、高沸点有機溶媒に溶解した前記油溶性色素を、水性媒体中に分散してなる色素分散物を含む着色組成物が挙げられる。

【 0 0 6 4 】

ー着色微粒子分散物ー

着色微粒子分散物は、前記油溶性染料と油溶性ポリマーとを含む着色微粒子を含む着色組成物。前記着色微粒子分散物において、前記油溶性染料は、油溶性ポリマー中に分散されているのが好ましい。

【 0 0 6 5 】

次に、本発明の色素とポリマーとを含有する着色微粒子の水系分散体について詳述する。本発明のポリマーとしては、その数平均分子量が500～100,000であることが、印刷後のインクの耐久性及びサスペンションの形成性の点から好ましい。本発明では複数のポリマーを使用することが可能であるが、用いるポリマーのうち少なくとも1種はガラス転移温度(T_g)が10～200℃であることが好ましい。

【0066】

上記ポリマーについては、その種類、物性などが、例えばPOLYMER HANDBOOK, 第4版(JOHN WILEY & SONS, INC.)に記載されている。ポリマーとしては、特に制限はなく従来公知のものを適宜選択することができ、例えば、ビニルポリマー、縮合系ポリマー(ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレア、ポリカーボネート)などが挙げられる。具体的にはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸(メタクリル酸)エステル、ポリアクリロニトリル、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール、ポリエチレンテレフタレート、アルキド樹脂、マレイン酸樹脂、ウレタンゴム、ポリカーボネート、ナイロン、ポリウレタン、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリホルムアルデヒド、エポキシ樹脂などが挙げられる。中でも好ましくはポリビニルブチラールである。ポリビニルブチラールは、色素を含有する着色微粒子の水系分散体の分散安定性がより向上するので、本発明にとって好ましい態様の一つである。これらのポリマーは置換基を有していてもよく、その置換基は直鎖状、分岐、あるいは環状構造を採ってもよい。

【0067】

特定の官能基を有するポリマーは、各種のものが市販されているが、常法によって合成することもできる。又、これらの共重合体は、例えば一つのポリマー分子中にエポキシ基を導入しておき、後に他のポリマーと縮重合させたり、光や放射線を用いてグラフト重合を行っても得られる。

【0068】

以下に、ビニルポリマーの具体例(PA-1～41)及び(PC-1～16)

を列挙する。括弧内の比は質量比を表す。本発明は、これらの具体例に、何ら限定されるものではない。

- (P A - 1) メチルメタクリレート-エチルアクリレート共重合体 (5 0 : 5 0)
- (P A - 2) ブチルアクリレート-スチレン共重合体 (5 0 : 5 0)
- (P A - 3) ポリ n - ブチルメタクリレート
- (P A - 4) ポリイソプロピルメタクリレート
- (P A - 5) ポリ 4 - t e r t - ブチルフェニルアクリレート
- (P A - 6) n - ブチルメタクリレート-N - ビニル-2 - ピロリドン共重合体 (9 0 : 1 0)
- (P A - 7) メチルメタクリレート-塩化ビニル共重合体 (7 0 : 3 0)
- (P A - 8) イソブチルメタクリレート-ブチルアクリレート共重合体 (5 5 : 4 5)
- (P A - 9) 酢酸ビニル-アクリルアミド共重合体 (8 5 : 1 5)
- (P A - 1 0) n - ブチルアクリレート-メチルメタクリレート-n - ブチルメタクリレート共重合体 (3 5 : 3 5 : 3 0)
- (P A - 1 1) エチルメタクリレート-n - ブチルアクリレート共重合体 (7 0 : 3 0)
- (P A - 1 2) t e r t - ブチメタクリルアミド-メチルメタクリレート-アクリル酸共重合体 (6 0 : 3 0 : 1 0)
- (P A - 1 3) n - ブチルアクリレート-アクリル酸共重合体 (8 0 : 2 0)
- (P A - 1 4) s e c - ブチルアクリレート-アクリル酸共重合体 (8 5 : 1 5)
- (P A - 1 5) イソプロピルアクリレート-アクリル酸共重合体 (9 0 : 1 0)
- (P A - 1 6) ブチルメタクリレート-2 - ヒドロキシエチルメタクリレート-アクリル酸共重合体 (8 5 : 5 : 1 0)
- (P A - 1 7) イソブチルメタクリレート-テトラヒドロフルフリルアクリレート-アクリル酸共重合体 (6 0 : 3 0 : 1 0)
- (P A - 1 8) n - ブチルメタクリレート-1 H, 1 H, 2 H, 2 H - パーフル

オロデシルアクリレート-アクリル酸共重合体 (75 : 20 : 5)

(PA-19) メチルメタクリレート-n-ブチルアクリレート-アクリル酸共重合体 (50 : 45 : 5)

(PA-20) 3-メトキシブチルメタクリレート-スチレン-アクリル酸共重合体 (35 : 50 : 15)

(PA-21) エチルアクリレート-フェニルメタクリレート-アクリル酸共重合体 (72 : 25 : 13)

(PA-22) イソブチルメタクリレート-ポリエチレングリコールモノメチルエーテル (エチレンオキシ鎖繰り返し数23) のメタクリル酸エステル-アクリル酸共重合体 (70 : 20 : 10)

(PA-23) エチルメタクリレート-アクリル酸共重合体 (95 : 5)

(PA-24) イソブチルアクリレート-メトキシスチレン-アクリル酸共重合体 (75 : 15 : 10)

(PA-25) イソブチルアクリレート-N-ビニルピロリドン-アクリル酸共重合体 (60 : 30 : 10)

(PA-26) 2, 2, 2-テトラフルオロエチルメタクリレート-メチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体 (25 : 60 : 15)

(PA-27) エチルメタクリレート-2-エトキシエチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体 (75 : 15 : 15)

(PA-28) tert-オクチルアクリルアミド-プロピルメタクリレート-メタクリル酸共重合体 (20 : 65 : 15)

(PA-29) n-ブチルメタクリレート-ジフェニル-2-メタクリロイルオキシジエチルホスホネート-メタクリル酸共重合体 (80 : 5 : 15)

(PA-30) n-ブチルメタクリレート-フェニルアクリルアミド-メタクリル酸共重合体 (70 : 15 : 15)

(PA-31) n-ブチルメタクリレート-N-ビニルピロリドン-メタクリル酸共重合体 (70 : 15 : 15)

(PA-32) n-ブチルメタクリレート-スチレンスルホン酸共重合体 (90 : 10)

(PA-33) イソブチルメタクリレート-スチレンスルホン酸共重合体 (90 : 10)

(PA-34) n-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸共重合体 (90 : 10)

(PA-35) イソブチルアクリレート-n-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸共重合体 (70 : 20 : 10)

(PA-36) エチルアクリレート-tert-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体 (60 : 30 : 10)

(PA-37) tert-ブチルアクリレート-テトラヒドロフルフリルアクリレート-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体 (50 : 40 : 10)

(PA-38) tert-ブチルアクリレート-ポリエチレングリコールモノメチルエーテル (エチレンオキシ鎖繰り返し数 23) のメタクリル酸エステル-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体 (60 : 30 : 10)

(PA-39) イソブチルアクリレート-N-ビニルピロリドン-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体 (60 : 30 : 10)

(PA-40) n-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ共重合体 (98 : 12)

(PA-41) n-ブチルメタクリレート-tert-ブチルメタクリレート-2-アクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸ソーダ共重合体 (50 : 35 : 15)

(PC-1) トルエンジイソシアネート/エチレングリコール/1, 4-ブタンジオール (50 / 15 / 35)

(PC-2) トルエンジイソシアネート/ヘキサメチレンジイソシアネート/エチレングリコール/ポリエチレングリコール (Mw=600) 1, 4-ブタンジオール (40 / 20 / 10 / 20)

(PC-3) 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート/ヘキサメチレンジイソシアネート/テトラエチレングリコール/エチレングリコール/2, 2-ビス (ヒドロキシメチル) プロピオン酸 (40 / 10 / 20 / 20 / 10)

(PC-4) 1, 5-ナフタレンジイソシアネート/ブタンジオール/4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-2, 2'-プロパン/ポリプロピレングリコール (Mw=400)/2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸(50/20/5/10/15)

(PC-5) イソホロンジイソシアネート/ジエチレングリコール/ネオペンチルグリコール/2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸(50/20/20/10)

(PC-6) ジフェニルメタンジイソシアネート/ヘキサメチレンジイソシアネート/テトラエチレングリコール/ブタンジオール/2, 4-ジ(2-ヒドロキシ)エチルオキシカルボニルベンゼンスルホン酸(40/10/10/33/7)

(PC-7) テレフタル酸/イソフタル酸/シクロヘキサンジメタノール/1, 4-ブタンジオール/エチレングリコール(25/25/25/15/10)

(PC-8) テレフタル酸/イソフタル酸/4, 4'-ジヒドロキシジフェニル-2, 2-プロパン/テトラエチレングリコール/エチレングリコール(30/20/20/15/15/)

(PC-9) テレフタル酸/イソフタル酸/4, 4'-ベンゼンジメタノール/ジエチレングリコール/ネオペンチルグリコール(25/25/25/15/10)

(PC-10) テレフタル酸/イソフタル酸/5-スルホイソフタル酸/エチレングリコール/ネオペンチルグリコール(24/24/2/25/25)

(PC-11) 11-アミノウンデカン酸(100)

(PC-12) ポリ(12-アミノドデカン酸)と無水マレイン酸との反応物

(PC-13) ヘキサメチレンジアミン/アジピン酸(50/50)

(PC-14) N, N-ジメチルエチレンジアミン/アジピン酸/シクロヘキサンジカルボン酸(50/20/30)

(PC-15) トルエンジイソシアネート/4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート/ヘキサメチレンジアミン(30/20/50)

(PC-16) ヘキサメチレンジアミン/ノナメチレンジアミン/尿素(25/

2 5 / 5 0)

本発明の着色微粒子分散物は、本発明に係る色素を含有するポリマーのサスペンションから成り、該サスペンションは各種乳化法で製造することができる。それら乳化法の例は、例えば、「機能性乳化剤・乳化技術の進歩と応用展開；シーエムシー」の 8 6 頁の記載に纏められている。特に、超音波、高速回転剪断、高圧による各種乳化分散装置を使用することが好ましい。

【 0 0 6 9 】

超音波による乳化分散では、所謂バッチ式と連続式の二通りが使用可能である。バッチ式は比較的少量の調製に適し、連続式は大量の調製に適する。連続式では、例えば、UH-600SR（エスエムテー社製）のような装置を用いることが可能である。このような連続式の場合、超音波の照射時間は、分散室容積／流速×循環回数で求められることができる。超音波照射装置が複数ある場合は、各々の照射時間の合計として求められる。超音波の照射時間は、実用上、3 秒以上が必要であり、それ以内で乳化が完了するのであれば、超音波乳化分散装置を必要としない。又、1 0, 0 0 0 秒以上必要であると、工程の負荷が大きく、実際上は、乳化剤の再選択などにより乳化分散時間を短くする必要となるため、1 0, 0 0 0 秒以上は必要とされない。更に好ましくは 1 0 ~ 2 0 0 0 秒である。

【 0 0 7 0 】

高速回転剪断による乳化分散装置としては、「機能性乳化剤・乳化技術の進歩と応用展開」（前出）の 2 5 5、2 5 6 頁に記載されるようなディスパーミキサーや、2 5 1 頁に記載されるようなホモミキサー、2 5 6 頁に記載されるようなウルトラミキサー等が使用できる。これらの各乳化分散装置は、乳化分散時の液粘度によって使い分けることができる。これらの高速回転剪断による乳化分散機では、攪拌翼の回転数が重要である。ステーターとのクリアランスは、通常、0.5 mm 程度で、極端に狭くはできないので、剪断力は主として攪拌翼の周速に依存する。周速が 5 ~ 1 5 0 m / s e c であれば、本発明における乳化・分散手段として使用できる。周速が遅い場合、乳化時間を延ばしても小粒径化が達成できない場合が多く、一方 1 5 0 m / s e c 以上にするには、モーター性能を極端に上げる必要がある。更に好ましくは 2 0 ~ 1 0 0 m / s e c である。

【 0 0 7 1 】

高圧による乳化分散では、L A B 2 0 0 0（エスエムテー社製）等が使用できるが、その乳化・分散能力は、分散液に加えられる圧力に依存する。圧力は $9.8 \times 10^6 \sim 4.9 \times 10^8 \text{ Pa}$ が好ましい。又、必要に応じて、数回、乳化・分散を繰り返して行い、所望の粒径を得ることができる。圧力が低すぎる場合、何度、乳化分散を行っても目的の粒径は達成できない場合が多く、一方、圧力を $4.9 \times 10^8 \text{ Pa}$ 以上にするためには、装置に大きな負荷が掛かり実用的ではない。更に好ましくは $4.9 \times 10^7 \sim 2.0 \times 10^8 \text{ Pa}$ である。

【 0 0 7 2 】

これらの乳化・分散装置は単独で用いてもよいが、必要に応じて組み合わせて使用することも可能である。例えば、コロイドミルやフロージェットミキサー等は、単独では本発明で目的とする粒径を達成できないが、上記各種分散装置との組合せにより、短時間で乳化・分散を可能にするなど、本発明の効果を高めることが可能である。

【 0 0 7 3 】

又、本発明の着色微粒子分散物は、上記の装置を用いる他、いわゆる転相乳化によって製造することが可能である。ここでいう転相乳化とは、本発明に係るポリマーを、本発明に係る色素と共に、エステル、ケトン等の有機溶剤に溶解させ、必要に応じて中和剤を加えてポリマー中のカルボキシル基をイオン化し、次いで水相を加えた後、上記有機溶剤を溜去して水系に転相することから成る。転相が完了した後、系を減圧下で加熱することにより、上記エステル、ケトン系溶剤を除去すると共に所定量の水も除去して、所望の濃度を有する水系の本発明の着色微粒子分散物を得ることができる。

【 0 0 7 4 】

本発明に係るポリマー粒子の体積平均粒子径が 5 nm 以下であると、単位体積当たりの表面積が非常に大きくなるため、色素をポリマー中に封入する効果が小さくなる。一方、 500 nm を超えるほど大きな粒子では、水分散体の停滞安定性が劣化する。従って、ポリマーの平均粒子径は $5 \sim 500 \text{ nm}$ が好ましく、 $20 \sim 200 \text{ nm}$ が本発明にとって特に好ましい態様である。

【 0 0 7 5 】

体積平均粒子径は、透過型電子顕微鏡（TEM）写真の投影面積（少なくとも100粒子以上に対して求める）の平均値から得られた円換算平均粒径を、球形換算して求められる。体積平均粒子径とその標準偏差を求め、標準偏差を体積平均粒子径で割ることで変動係数が求められる。あるいは、動的光散乱法を利用して変動係数を求めることもでき、例えば、大塚電子社製レーザー粒径解析システムやマルバーン社製ゼータサイザーを用いて求めることができる。

【 0 0 7 6 】

次に、本発明に係る高沸点有機溶媒について詳述する。

本発明に係るポリマー粒子に、高沸点有機溶媒を含有せしめることは好ましい態様の一つである。高沸点有機溶媒の沸点としては、150～400℃であることが好ましい。高沸点有機溶媒の誘電率としては、3～12であることが好ましく、4～10がより好ましい。ここでいう誘電率とは、25℃における真空中に対する比誘電率を表す。

【 0 0 7 7 】

本発明に係る高沸点有機溶媒は、本発明に係る色素の1～1000質量%、好ましくは10～400質量%を用いる。

【 0 0 7 8 】

高沸点有機溶媒を用いることで、驚くべきことに、色素のポリマーへの溶解性がより向上し、その結果、色調がより良好となり、分散安定性改良効果も得られることが判った。

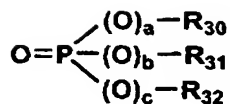
【 0 0 7 9 】

高沸点有機溶媒としては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、下記一般式（S-1）～（S-9）で表される化合物が特に好ましい。

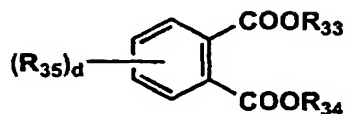
【 0 0 8 0 】

【化 2 6】

一般式(S-1)



一般式(S-2)



一般式(S-3)



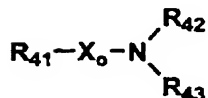
一般式(S-4)



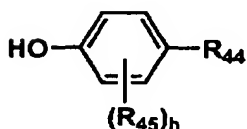
一般式(S-5)



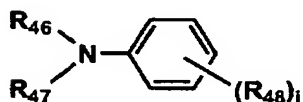
一般式(S-6)



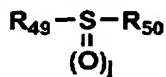
一般式(S-7)



一般式(S-8)



一般式(S-9)



【0 0 8 1】

一般式(S-1)において、 R_{30} 、 R_{31} 及び R_{32} は、各々独立に脂肪族基又はアリール基を表す。 a 、 b 及び c は、各々独立に0又は1を表す。

【0 0 8 2】

一般式(S-2)において、 R_{33} 及び R_{34} は、各々独立に脂肪族基又はアリール基を表す。 R_{35} はハロゲン原子(弗素、塩素、臭素、沃素)、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコシカルボニル基又はアリールオキシカ

ルボニル基を表し、 d は 0～3 の整数を表す。 d が 2 以上の時、複数の R_{35} は同じでも異なってもよい。

【0083】

一般式 (S-3) において、 A_r はアリール基を表し、 e は 1～6 の整数を表す。 R_{36} は e 価の炭化水素基又はエーテル結合で互いに結合した炭化水素基を表す。

【0084】

一般式 (S-4) において、 R_{37} は脂肪族基を表し、 f は 1～6 の整数を表す。 R_{38} は f 価の炭化水素基又はエーテル結合で互いに結合した炭化水素基を表す。

【0085】

一般式 (S-5) において、 g は 2～6 の整数を表し、 R_{39} は g 価の炭化水素基 (ただし、アリール基を除く) を表す。 R_{40} は脂肪族基又はアリール基を表す。

【0086】

一般式 (S-6) において、 R_{41} 、 R_{42} 及び R_{43} は、各々独立に水素原子、脂肪族基又はアリール基を表す。 X_0 は $-CO-$ 又は SO_2- を表す。 R_{41} と R_{42} 又は R_{42} と R_{43} とは、互いに結合して環を形成してもよい。

【0087】

一般式 (S-7) において、 R_{44} は脂肪族基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アリール基又はシアノ基を表す。 R_{45} はハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を表し、 h は 0～3 の整数を表す。 h が 2 以上の時、複数の R_{45} は同じでもよいし、異なってもよい。

【0088】

一般式 (S-8) において、 R_{46} 及び R_{47} は、各々独立に脂肪族基又はアリール基を表す。 R_{48} はハロゲン原子、脂肪族基、アリール基、アルコキシ基又はアリールオキシ基を表し、 i は 0～4 の整数を表す。 i が 2 以上の時、複数の R_{48} は、同じでもよいし、異なってもよい。

【 0 0 8 9 】

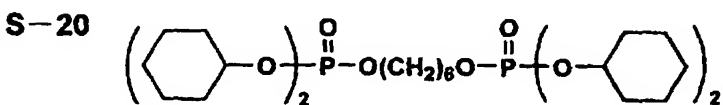
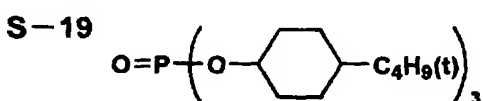
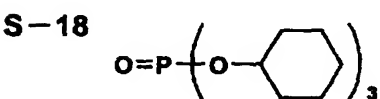
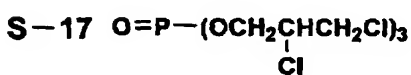
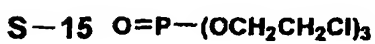
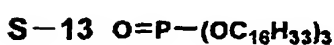
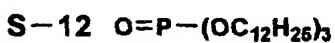
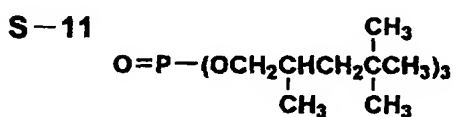
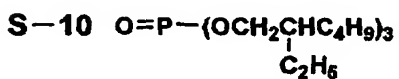
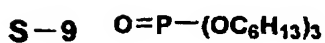
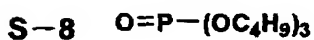
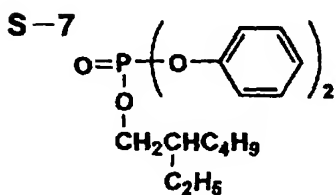
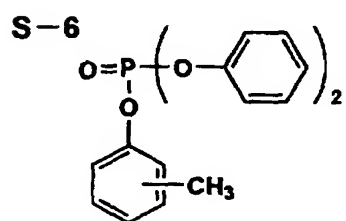
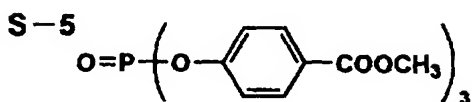
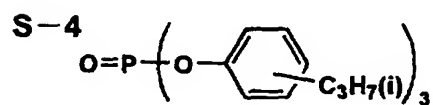
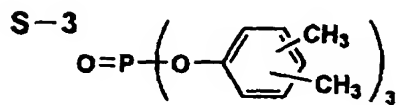
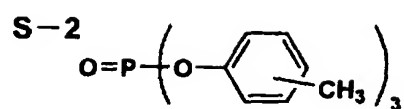
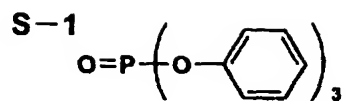
一般式 (S-9) において、 R_{49} 及び R_{50} は、各々独立に脂肪族基又はアリール基を表す。 j は 1 又は 2 を表す。

【 0 0 9 0 】

以下に、本発明に係る高沸点有機溶媒の具体例として、一般式 (S-1) で表される化合物として S-1 ~ 23、一般式 (S-2) で表される化合物として S-24 ~ 39、一般式 (S-3) で表される化合物として S-40 ~ 44、一般式 (S-4) で表される化合物として S-45 ~ 50、一般式 (S-5) で表される化合物として S-51 ~ 58、一般式 (S-6) で表される化合物として S-59 ~ 67、一般式 (S-7) で表される化合物として S-68 ~ 75、一般式 (S-8) で表される化合物として S-76 ~ 79、及び一般式 (S-9) で表される化合物としての S-80、81 を示す。

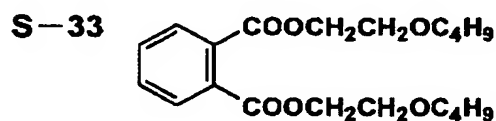
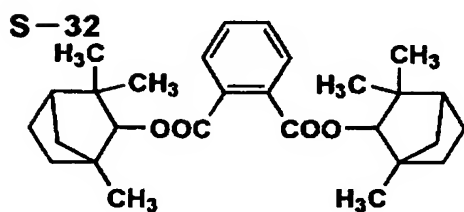
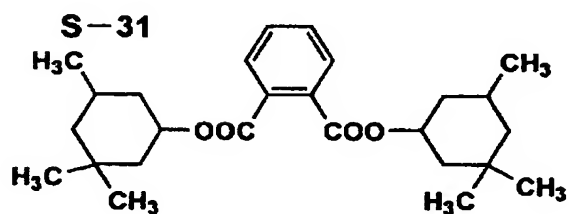
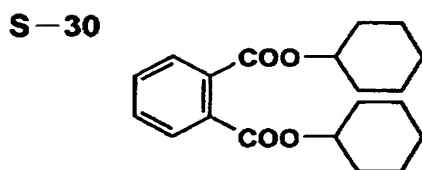
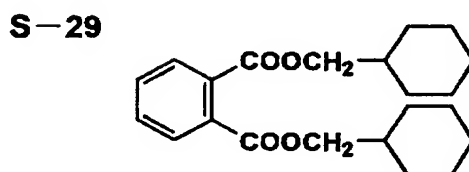
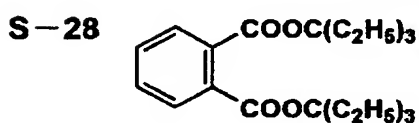
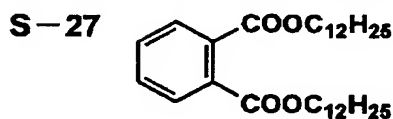
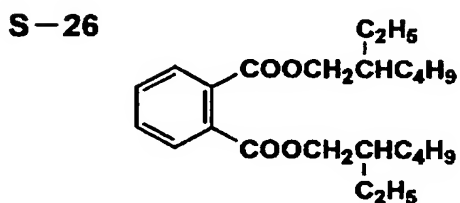
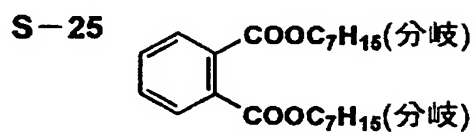
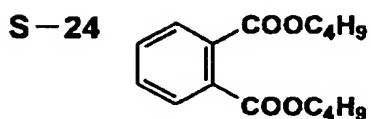
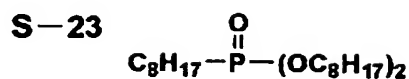
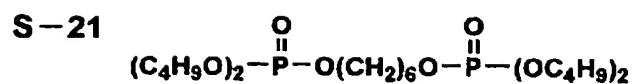
【 0 0 9 1 】

【化 27】



【0092】

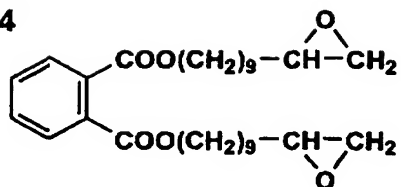
【化 2 8】



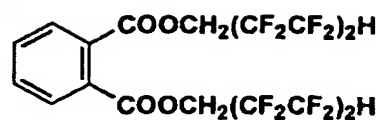
【0 0 9 3】

【化 29】

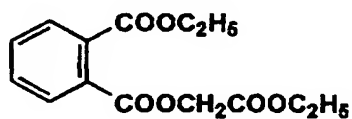
S-34



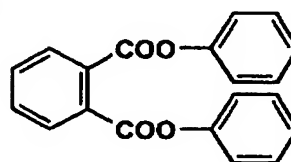
S-35



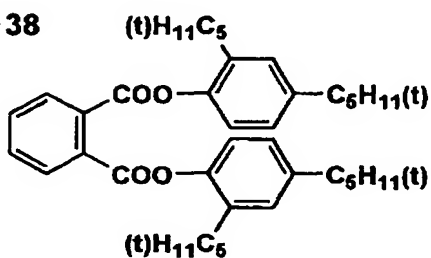
S-36



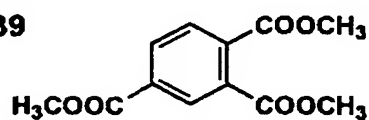
S-37



S-38



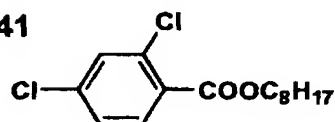
S-39



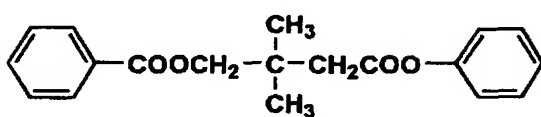
S-40



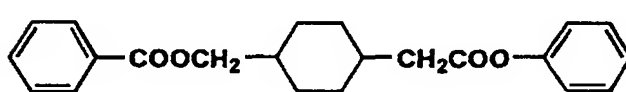
S-41



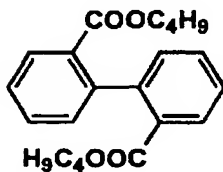
S-42



S-43



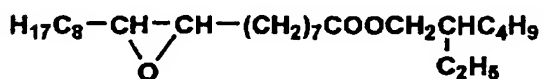
S-44



S-45



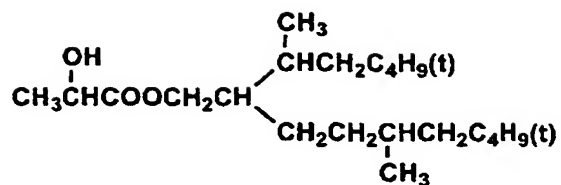
S-46



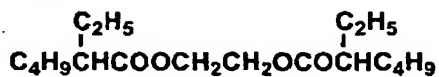
【0094】

【化 30】

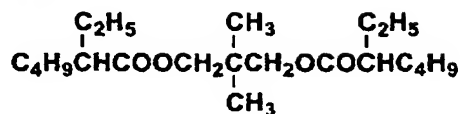
S-47



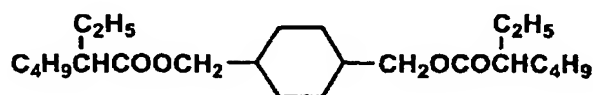
S-48



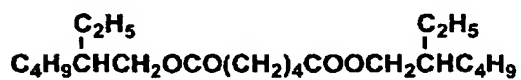
S-49



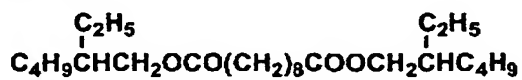
S-50



S-51



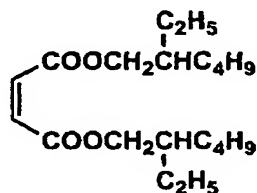
S-52



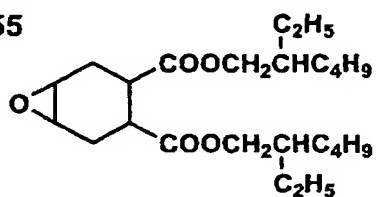
S-53



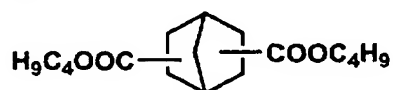
S-54



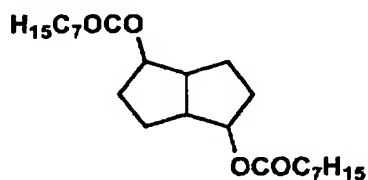
S-55



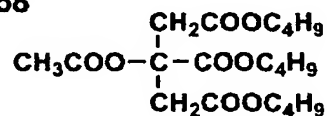
S-56



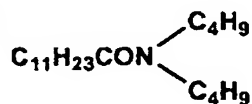
S-57



S-58



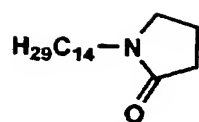
S-59



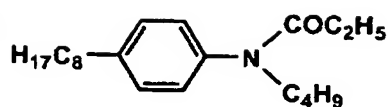
【0095】

【化 3 1】

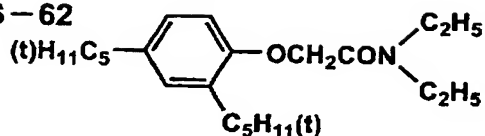
S-60



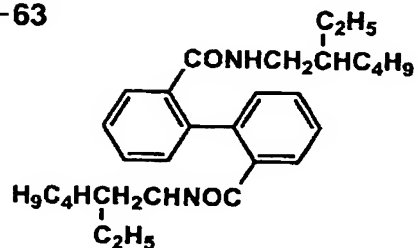
S-61



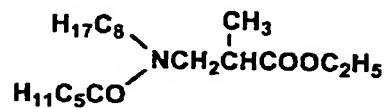
S-62



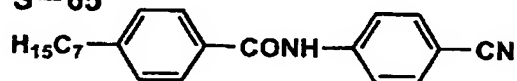
S-63



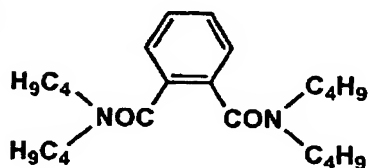
S-64



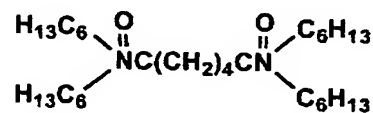
S-65



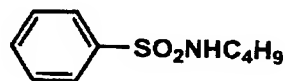
S-66



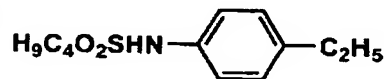
S-67



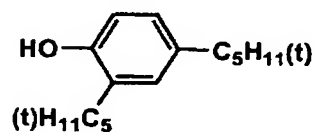
S-68



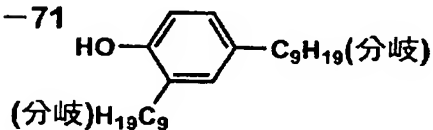
S-69



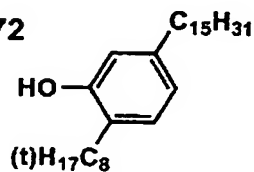
S-70



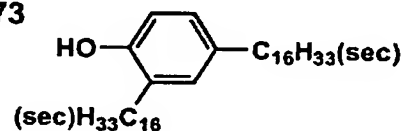
S-71



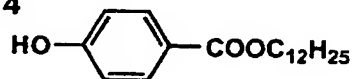
S-72



S-73

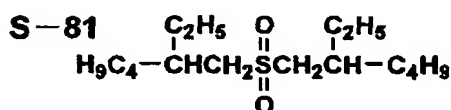
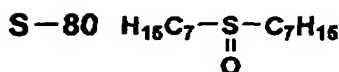
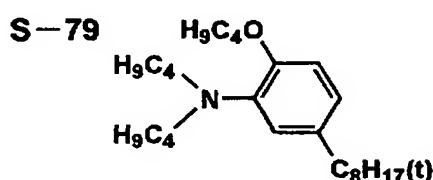
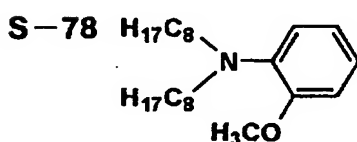
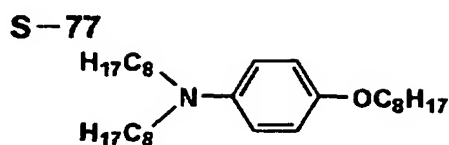
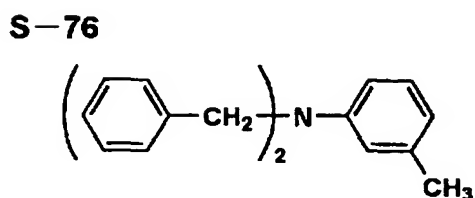
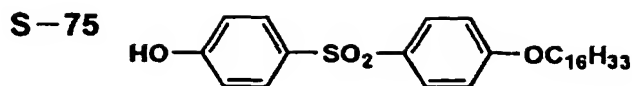


S-74



【0096】

【化 3 2】



【0097】

本発明に係る高沸点有機溶媒は、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよく、例えば、トリクレジルホスフェートとジブチルフタレート、トリオクチルホスフェートとジ(2-エチルヘキシル)セバケート、ジブチルフタレートとポリ(N-tert-ブチルアクリルアミド)の併用などが挙げられる。

【0098】

高沸点有機溶媒の上記以外の化合物例としては、例えば、米国特許第2,322,027号、同第2,533,514号、同第2,772,163号、同第2,835,579号、同第3,594,171号、同第3,676,137号、同第3,689,271号、同第3,700,454号、同第3,748,141号、同第3,764,336号、同第3,765,897号、同第3,912,515号、同第3,936,303号、同第4,004,928号、同第4,080,209号、同第4,127,413号、同第4,193,802号、同第4,207,393号、同第4,220,711号、同第4,239,851

号、同第4, 278, 757号、同第4, 353, 979号、同第4, 363, 873号、同第4, 430, 421号、同第4, 430, 422号、同第4, 464, 464号、同第4, 483, 918号、同第4, 540, 657号、同第4, 684, 606号、同第4, 728, 599号、同第4, 745, 049号、同第4, 935, 321号、同第5, 013, 639号、欧州特許第276, 319A号、同第286, 253A号、同第289, 820A号、同第309, 158A号、同第309, 159A号、同第309, 160A号、同第509, 311A号、同第510, 576A号、東独特許第147, 009号、同第157, 147号、同第159, 573号、同第225, 240A号、英国特許第2, 091, 124A号、特開昭48-47335号、同50-26530号、同51-25133号、同51-26036号、同51-27921号、同51-27922号、同51-149028号、同52-46816号、同53-1520号、同53-1521号、同53-15127号、同53-146622号、同54-91325号、同54-106228号、同54-118246号、同55-59464号、同56-64333号、同56-81836号、同59-204041号、同61-84641号、同62-118345号、同62-247364号、同63-167357号、同63-214744号、同63-301941号、同64-9452号、同64-9454号、同64-68745号、特開平1-101543号、同1-102454号、同2-792号、同2-4239号、同2-43541号、同4-29237号、同4-30165号、同4-232946号、同4-346338号等に記載されている。

【0099】

次に、本発明に係る色素とポリマーを含有するポリマー粒子をコアとし、この周りにシェルを形成したコア／シェル構造を有する着色微粒子の水系分散体について詳述する。

【0100】

本発明において、着色微粒子は、①該微粒子全体が単一組成であってシェルを有さない場合（コアのみの場合と称することもできる）と、②該微粒子が第1の組成を有するコアと、該コアが第2の組成を有するシェルで被覆されたコア／シ

エル構造である場合とが考えられるが、水系インク、特にインクジェットインクの性能上の観点から、コア／シェル構造であることが好ましい。

【0101】

我々は鋭意研究を進めた結果、ポリマーコアが主として色素を包含し、その堅牢性や色調を保持するのに寄与し、ポリマーシェルは着色微粒子の水系分散体及び該分散体を含有するインクジェット記録用水系インク（以下、単にインクともいう）の安定性を増すことに寄与し、更に、記録メディア上での色素の定着を促進し、凝集を防止し、かつ画質の向上に寄与することを見い出した。又、色素の堅牢性、色調の保持にも貢献することを併せて見い出した。

【0102】

コアとなるポリマー粒子に含有されるポリマーとしては、官能基としてアセタールを含有するポリマーが好ましい態様の一つである。官能基としてアセタールを含有するポリマーの具体例は、ポリビニルブチラール樹脂である。これらは、市販品を入手することもでき、例えば、電気化学工業社製の#2000-L、#3000-1、#3000-2、#3000-4、#3000-K、#4000-1、#4000-2、#5000-A、#6000-C、#6000-EP、あるいは積水化学工業社製のBL-1、BL-1H、BL-2、BL-2H、BL-5、BL-10、BL-S、BL-SH、BX-10、BX-L、BM-1、BM-2、BM-5、BM-S、BM-SH、BH-3、BH-6、BH-S、BX-1、BX-3、BX-5、KS-10、KS-1、KS-3、KS-5及び三菱エンジニアリングプラスチックス社製のユピタールシリーズ等がある。

【0103】

本発明においては、シェルに用いられるポリマー量が、総ポリマー量の5～95質量%であることが好ましい。5質量%より少ないと、シェルの厚みが不十分で、色素を多く含有するコアの一部が粒子表面に現れ易くなる。又、シェルのポリマーが多すぎると、コアの色素保護能低下を起こし易い。更に好ましくは10～90質量%である。

【0104】

色素の総量は、総ポリマー量に対して20～1,000質量%であることが好

ましい。色素量がポリマーに比して少なすぎると、吐出後の画像濃度が上がらず、一方、色素質量が多すぎるとポリマーの保護能が十分に得られない。

【 0 1 0 5 】

本発明のコア／シェル構造を有する水系の着色微粒子分散物は、最初に色素を含有するポリマーコアを調製した後、ポリマーシェルを設ける方法と、コアとシェルを同時に設ける方法が好ましく用いられる。

【 0 1 0 6 】

（コア調製後にシェルを設ける場合）

コアとなる色素含有ポリマーは、各種の方法で調製することができる。例えば、モノマー中に油溶性染料を溶解させ、水中で乳化した後、重合によりポリマー中に染料を封入する方法、ポリマーと色素を有機溶剤中に溶解し、水中で乳化した後、有機溶剤を除去する方法、染料溶液に多孔質のポリマー粒子を添加し、染料を粒子に吸着、含浸させる方法などがある。

【 0 1 0 7 】

上記コア粒子にポリマーシェルを設ける方法としては、コアとなるポリマーの水系分散物に水溶性のポリマー分散剤を添加、吸着させる方法、モノマーを徐々に滴下し、重合と同時にコア表面に沈着させる方法、又は、有機溶剤に溶解したポリマーを徐々に滴下し、析出と同時にコア表面に吸着させる方法などがある。

【 0 1 0 8 】

また、顔料をポリマーと混練し、その後、水系で分散してポリマー被覆顔料コアを形成し、更に上記の方法によりシェル化を行うことも可能である。

【 0 1 0 9 】

（コアとシェルを同時に設ける方法）

コアとなるポリマーと色素を重合した後、シェルとなるモノマーに溶解又は分散し、水中で懸濁した後重合する方法や、その液を界面活性剤を含有する水中に徐々に滴下しながら乳化重合していく方法などがある。モノマーがコア、ポリマーがシェルとなってもよい。あるいは、重合後にコアとなり得るモノマーとシェルとなり得るモノマー混合液に、色素を溶解又は分散し、懸濁重合あるいは乳化重合する方法がある。

【 0 1 1 0 】

本発明に係るコア／シェル構造を有するポリマー粒子の体積平均粒子径が 5 n m 以下であると、単位体積当たりの表面積が非常に大きくなるため、色素をポリマー中に封入する効果が小さくなる。一方、5 0 0 n m を越える大きな粒子では、水系分散物の停滞安定性が劣化する。体積平均粒子径は 5 ～ 5 0 0 n m が好ましく、2 0 ～ 2 0 0 n m が本発明にとって特に好ましい態様である。

【 0 1 1 1 】

所望の粒子径を得るには、組成の最適化と、適当な乳化法の選定が重要である。好ましい組成は、用いる色素やポリマーによって異なるが、水系分散物であるので、コアを構成するポリマーよりシェルを構成するポリマーの方が一般的に親水性が高いことが必要である。また、シェルを構成するポリマーに含有される色素は、前記のようにコアを構成するポリマー中より少ないことが好ましく、色素もシェルを構成するポリマーよりも親水性の低いことが必要である。親水性、疎水性は、例えば、溶解性パラメータ（S P）を用いて見積もることができる。溶解性パラメータは、その値や、測定法、計算法が「POLYMER HANDBOOK」第4版（JOHN WILEY & SONS, INC.）675頁からの記載が参考になる。

【 0 1 1 2 】

また、本発明に係るコア／シェル構造を有するポリマー粒子で用いられるポリマーは、その数平均分子量が 5 0 0 ～ 1 0 0, 0 0 0、特に 1, 0 0 0 ～ 3 0, 0 0 0 であることが、印字後のインク造膜性、形成された画像の耐久性及び分散物の形成性の点から好ましい。ポリマーのガラス転移温度（T g）は、各種用いることが可能であるが、用いるポリマーのうち少なくとも1種以上はT gが1 0℃以上であるものを用いることが好ましい。

【 0 1 1 3 】

次に、本発明のインクジェット用インクについて詳述する。

本発明のインクジェット用インクは、本発明の着色微粒子分散体を含んでなり、更に必要に応じて適宜選択したその他の成分を含有していてもよい。その他の成分としては、例えば、湿潤剤、浸透促進剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防黴

剤、pH調節剤、表面張力調整剤、消泡剤、粘度調整剤、分散剤、分散安定剤、防錆剤、キレート剤等の公知添加剤が挙げられる。

【0114】

湿潤剤は、インクジェット記録方法に用いるノズルのインク噴射口において該インクが乾燥することによる目詰まりを防止する目的で好適に使用される。湿潤剤としては、水より蒸気圧の低い水溶性有機溶剤が好ましい。該湿潤剤の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、チオジグリコール、ジチオグリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 2, 3-ヘキサトリオール、アセチレングリコール誘導体、グリセリン、トリメチロールプロパン等に代表される多価アルコール類；エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノエチル（又はブチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類；2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N-エチルモルホリン等の複素環類；スルホラン、ジメチルスルホキシド、3-スルホレン等の含硫黄化合物；ジアセトンアルコール、ジエタノールアミン等の多官能化合物；尿素誘導体等が挙げらる。これらの中で、グリセリンジエチレングリコール等の多価アルコールがより好ましい。これらは、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してよい。これらの湿潤剤は、インク中に10～50質量部含有することが好ましい。

【0115】

前記浸透促進剤としては、例えば、エタノール、i-プロパノール、ブタノール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、1, 2-ヘキサジオール等のアルコール類やラウリル硫酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムや乳化分散用界面活性剤としてのノニオン性界面活性剤等が挙げられる。これらは、インクジェット用インク中に10～30質量%添加されれば十分な効果があり、印字の滲み、紙抜け（プリントスルー）を起こさない範囲で添加される。

【0116】

前記紫外線吸収剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用され、例えば、特

開昭 5 8 - 1 8 5 6 7 7 号、同 6 1 - 1 9 0 5 3 7 号、特開平 2 - 7 8 2 号、同 5 - 1 9 7 0 7 5 号、同 9 - 3 4 0 5 7 号等に記載されたベンゾトリアゾール系化合物、特開昭 4 6 - 2 7 8 4 号、特開平 5 - 1 9 4 4 8 3 号、米国特許第 3, 2 1 4, 4 6 3 号等に記載されたベンゾフェノン系化合物、特公昭 4 8 - 3 0 4 9 2 号、同 5 6 - 2 1 1 4 1 号、特開平 1 0 - 8 8 1 0 6 号等に記載された桂皮酸系化合物、特開平 4 - 2 9 8 5 0 3 号、同 8 - 5 3 4 2 7 号、同 8 - 2 3 9 3 6 8 号、同 1 0 - 1 8 2 6 2 1 号、特表平 8 - 5 0 1 2 9 1 号等に記載されたトリアジン系化合物、リサーチ・ディスクロージャ（以下、RD と略す）第 2 4 2 3 9 号に記載された化合物やスチルベン系、ベンゾオキサゾール系化合物に代表される紫外線を吸収して蛍光を発する化合物、いわゆる蛍光増白剤なども挙げられる。

【 0 1 1 7 】

前記酸化防止剤は、画像の保存性を向上させる目的で使用され、例えば、各種の有機系及び金属錯体系の褪色防止剤が好適に挙げられる。有機系の褪色防止剤としては、例えば、ハイドロキノン類、アルコキシフェノール類、ジアルコキシフェノール類、フェノール類、アニリン類、アミン類、インダン類、クロマン類、アルコシアニリン類、複素環類などが挙げられる。金属錯体系の褪色防止剤としては、ニッケル錯体、亜鉛錯体などが挙げられ、具体的には、RD 第 1 7 6 4 3 の VII の I ~ J 項、同第 1 5 1 6 2、同第 1 8 7 1 6 の 6 5 0 頁左欄、同第 3 6 5 4 4 の 5 2 7 頁、同第 3 0 7 1 0 5 の 8 7 2 頁、同第 1 5 1 6 2 に引用された特許に記載された化合物や、特開昭 6 2 - 2 1 5 2 7 2 号の 1 2 7 ~ 1 3 7 頁に記載された代表的化合物の一般式及び例示化合物に含まれる化合物などが好適に挙げられる。

【 0 1 1 8 】

前記防黴剤としては、例えば、デヒドロ酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、ナトリウムピリジンチオン-1-オキシド、p-ヒドロキシ安息香酸エチルエステル、1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン及びその塩等が挙げられる。これらはインク中に 0. 0 2 ~ 1. 0 0 質量% の範囲で使用するのが好ましい。

【 0 1 1 9 】

前記 pH 調整剤としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム等の炭酸塩、酢酸カリウム、珪酸ナトリウム、燐酸二ナトリウム等の無機塩基、N-メチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機塩基が挙げられる。

【 0 1 2 0 】

前記表面張力調整剤としては、例えば、ノニオン、カチオン又はアニオン界面活性剤が挙げられる。例えば、上記の乳化分散に用いる界面活性剤を用いることができるが、ここで用いられる界面活性剤は 25℃での水に対する溶解度が 0.5%以上のものが好ましい。

【 0 1 2 1 】

前記分散剤及び分散安定剤としては、上述のカチオン、アニオン、ノニオン系の各種界面活性剤などが好適に挙げられる。前記消泡剤としては、弗素系、シリコン系化合物や EDTA（エチレンジアミン四酢酸）に代表されるキレート剤等などが挙げられる。

【 0 1 2 2 】

インクジェット用インクの pH としては、保存安定性向上の点で 6～10 が好ましく、7～10 がより好ましい。又、インクジェット用インクの表面張力としては 20～60 mN/m が好ましく、25～45 mN/m がより好ましい。インクジェット用インクの粘度としては 30 mPa・s 以下が好ましく、20 mPa・s 以下がより好ましい。

【 0 1 2 3 】

本発明に係る色素とポリマーを含有するポリマー粒子をコアとし、この周りにシェルを形成したコア/シェル構造を有するポリマー粒子は、総固形分として、本発明のインクジェット用インク中に 0.5～50 質量%配合されることが好ましく、0.5～30 質量%配合されることが更に好ましい。総固形分が 0.5 質量%に満たないと色素の保護能が十分でなく、50 質量%を超えると分散物のインクとしての保存安定性が低下したり、ノズル先端部でのインク蒸発に伴うインクの増粘や分散物の凝集が起こることによりプリンタヘッドの目詰りが起こる場合があるので、上記範囲内とすることが好ましい。

【 0 1 2 4 】

次に、本発明のインクジェット用インクの製造方法について詳述する。

本発明のインクの製造方法においては、低沸点有機溶媒を併用することが好ましい態様の一つである。本発明でいう低沸点有機溶媒とは、常圧で沸点 1 5 0 ℃ 未満（通常、約 3 0 ℃ 以上）の有機溶媒であり、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、1-ブタノール、t-ブタノール等のアルコール系溶媒；クロロホルム、塩化メチレン等の塩素系溶剤；ベンゼン、トルエン等の芳香族系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル等のエステル系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等のグリコール系溶媒などが挙げられる。好ましくは、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸-*i*-プロピル等のエステル系溶媒である。該低沸点有機溶媒は 1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよく、水との混合溶剤であってもよい。

【 0 1 2 5 】

本発明者らは、低沸点有機溶媒を用いることにより、本発明に係る色素及びポリマーの相溶性が増大し、本発明のインクジェット用インクの停滞安定性がより向上し、より好ましい色相と印字後の色素画像の高い堅牢性が得られることを見い出した。

【 0 1 2 6 】

低沸点有機溶媒の使用量としては、本発明の効果を害しない範囲内であれば特に制限はないが、ポリマー 1 0 0 質量部に対し 1 0 ～ 2 0 0 0 質量部が好ましく、1 0 0 ～ 1 0 0 0 質量部がより好ましい。低沸点有機溶媒の使用量が 1 0 質量部未満であると、インクジェット用インクの安定な製造が困難となる傾向にあり、2 0 0 0 質量部を超えると、低沸点有機溶媒を除去するための脱溶媒工程と濃縮工程が必須かつ煩雑となり、配合設計上余裕がなくなる傾向がある。

【 0 1 2 7 】

本発明のインクの製造方法においては、ポリマー及び色素を低沸点有機溶媒中

に溶解させた油相を水性媒体中に乳化分散し、その後、低沸点有機溶剤を除去する工程を経ることが好ましい態様の一つである。乳化分散法としては、ポリマーと色素を含有する低沸点有機溶媒に水を添加すること、及び水中に低沸点有機溶媒を添加することの何れかによって、低沸点有機溶媒を乳化させ微粒子化させる方法がより好ましい。

【 0 1 2 8 】

低沸点有機溶媒は、水に対する溶解度が 1 0 % 以下である場合、あるいは低沸点有機溶剤の蒸気圧が水より大きい場合には、本発明のインクの安定性の点から除去されるのが好ましい態様の一つである。低沸点有機溶媒の除去は、常圧～減圧条件において 1 0 ～ 1 0 0 ℃で行うことができ、常圧条件において 4 0 ～ 1 0 0 ℃、あるいは減圧条件下において 1 0 ～ 5 0 ℃で行うのが好ましい。

【 0 1 2 9 】

本発明のインクジェット用インクは、例えば、一般の万年筆、ボールペン、サインペン等の筆記具用のインクとしても使用可能である。本発明のインクを乾燥し、微粒の粉体を得ることもできる。得られた粉体は、電子写真のトナー等にも使用可能である。

【 0 1 3 0 】

【実施例】

以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施態様に限定されるものではない。

【 0 1 3 1 】

実施例 1

＜着色組成物（A-1）の調製＞

本発明色素（色素 D-5）3 g に純水を加えて全量を 1 0 0 g とし、加温して攪拌・溶解させ、室温まで放置した後に、0. 2 0 μ m のテフロン（R）フィルターで濾過して着色組成物（A-1）を調製した。

【 0 1 3 2 】

＜着色組成物（A-2）の調製＞

本発明色素（色素 D-7）3 g に酢酸エチルを加えて全量を 1 0 0 g とし、加

温して攪拌・溶解させ、室温まで放置した後に 0. 2 0 μ m のテフロン（R）フィルターで濾過して着色組成物（A - 2）を調製した。

【 0 1 3 3 】

〈着色組成物（A - 3）～（A - 3 5）、（B - 1）、（B - 2）の調製〉

上記着色組成物の調製において、表 5 に記載のように色素の種類及び溶媒の種類を変更した以外は同様にして、着色組成物（A - 3）～（A - 3 5）、（B - 1）、（B - 2）を調製した。

【 0 1 3 4 】

《試料の作製》

以上のようにして調製した各着色組成物を、P P C 用普通紙上に、それぞれワイヤーバーを用いて乾燥後の色素塗布量が 0. 5 g / m² になるように塗布・乾燥し、塗布試料を作製した。

【 0 1 3 5 】

これら試料について、以下のように画像濃度（D m a x）、耐光性及び色調を評価した。結果を表 5 に示す。

【 0 1 3 6 】

《試料の評価》

（画像濃度の測定）

各試料の画像濃度を、反射濃度計（コニカ社製：P A D - 6 5）を用いて測定した。

【 0 1 3 7 】

（耐光性の評価）

得られた試料にキセノンフェードメーターで 1 2 0 時間連続光照射を行い、各画像の色素残存率で耐光性を評価した。尚、色素残存率（％）は、光照射前の濃度を D 0、光照射後の濃度を D として、
色素残存率（％）＝ D / D 0 × 1 0 0
で表す。

【 0 1 3 8 】

以下の評価基準に基づいて 4 段階評価した。○以上であれば実用上問題ない。

◎：耐光性が 9 0 % 以上

○：耐光性が 8 0 % 以上 9 0 % 未満

△：耐光性が 7 0 % 以上、8 0 % 未満

×：耐光性が 7 0 % 未満

（色調の評価）

各塗布試料について、1 0 人のモニターによる目視評価で 4 段階評価による得点の平均点を算出した。2、3 点以上であれば、実用上問題ない。

3 点：濃く鮮やかな色と感じる

2 点：鮮やかな色と感じる

1 点：あまり鮮やかな色と感じない

0 点：汚い色と感じる

【 0 1 3 9 】

【表 5】

組成物	色素(2)	溶媒	Dmax	耐光性	色調	備 考
A-1	D-5	純水	2.0	◎	2.5	本発明
A-2	D-7	酢酸エチル	2.2	○	2.7	本発明
A-3	D-14	酢酸エチル	1.8	◎	2.8	本発明
A-4	D-17	酢酸エチル	2.3	◎	2.6	本発明
A-5	D-22	純水	2.1	◎	2.4	本発明
A-6	D-25	純水	2.0	○	2.5	本発明
A-7	D-30	酢酸エチル	2.2	◎	2.6	本発明
A-8	D-40	純水	2.3	◎	2.7	本発明
A-9	D-43	純水	2.1	○	2.3	本発明
A-10	D-46	塩化メチレン	2.2	◎	2.4	本発明
A-11	D-51	純水	2.3	◎	2.3	本発明
A-12	D-55	テトラヒドロフラン	2.0	◎	2.4	本発明
A-13	D-59	純水	2.2	◎	2.4	本発明
A-14	D-63	酢酸エチル	2.3	◎	2.4	本発明
A-15	D-67	酢酸エチル	2.4	◎	2.7	本発明
A-16	D-72	純水	2.4	◎	2.5	本発明
A-17	D-82	純水	2.3	○	2.4	本発明
A-18	D-86	純水	2.2	○	2.5	本発明
A-19	D-95	塩化エチレン	2.1	◎	2.5	本発明
A-20	D-103	純水	2.1	◎	2.4	本発明
A-21	D-113	純水	2.0	◎	2.4	本発明
A-22	D-121	トルエン	2.1	◎	2.4	本発明
A-23	D-124	メチルエチルケトン	2.0	◎	2.3	本発明
A-24	D-130	純水	2.0	○	2.4	本発明
A-25	D-138	純水	2.2	◎	2.5	本発明
A-26	D-146	純水	2.0	◎	2.5	本発明
A-27	D-150	酢酸エチル	2.0	◎	2.4	本発明
A-28	D-156	純水	2.1	◎	2.4	本発明
A-29	D-160	純水	2.2	◎	2.3	本発明
A-30	D-168	純水	2.0	◎	2.5	本発明
A-31	D-171	酢酸エチル	2.2	◎	2.4	本発明
A-32	D-175	酢酸エチル	2.2	○	2.4	本発明
A-33	D-181	純水	2.3	◎	2.5	本発明
A-34	D-185	酢酸エチル	2.1	◎	2.4	本発明
A-35	D-187	純水	2.0	◎	2.4	本発明
B-1	AcidRed 52	純水	1.6	○	1.9	比 較
B-2	SolventRed 24	酢酸エチル	1.6	×	1.5	比 較

【0140】

表5より明らかなように、本発明に係る色素を含有する着色組成物を用いて形成した画像は、比較例に対し、得られる画像濃度が高く、耐光性に優れ、かつ鮮やかな色調を有していることがわかる。

【0141】

実施例 2

〈着色微粒子分散物（A-36）の調製〉

油溶性ポリマーとしてポリビニルブチラール（積水化学（株）製BL-S、平均重合度350）5g、本発明色素（色素D-4）5g、及び酢酸エチル50gをセパラブルフラスコに入れ、フラスコ内をN₂で置換後、攪拌して上記ポリマー及び色素を完全溶解させた。引き続き、更にラウリル硫酸ナトリウム3gを含む水溶液100gを滴下して攪拌した後、超音波分散機（UH-150型、株式会社エスエムテ製）を用いて300秒間乳化した。その後、減圧下で酢酸エチルを除去し、着色微粒子分散物（A-36）を調製した。

【0142】

〈着色微粒子分散物（A-37）の調製〉

油溶性ポリマーとして、PMMA樹脂（デルペット560F：旭化成社製）4gとBL-S：6gの混合物を用い、本発明色素（色素D-8）5g及び酢酸エチル40g、イソプロピルアルコール10gをセパラブルフラスコに入れ、フラスコ内をN₂で置換後、攪拌して上記ポリマー及び色素を完全溶解させた。引き続き、更にラウリル硫酸ナトリウム3gを含む水溶液100gを滴下して攪拌した後、高速攪拌型乳化分散機TKロボミックスAG-03型（特殊機化工業社製）を用い、ステーターとタービンを有する攪拌部を15000rpmで20分間乳化した。その後、減圧下で酢酸エチル及びイソプロピルアルコールを除去し、着色微粒子分散物（A-37）を調製した。

【0143】

〈着色微粒子分散物（A-38）の調製〉

油溶性ポリマーとして、ポリカーボネート樹脂（ユーピロンS-3000：三菱エンジニアリングプラスチックス社製）2.5g、本発明色素（色素D-12）5gを用いた以外は、着色微粒子分散物（A-36）と同様の操作により着色微粒子分散物（A-38）を得た。

【0144】

〈本発明着色微粒子分散物（A-39）～（A-57）、（B-3）～（B-5）の調製〉

前記着色微粒子分散物（A-36）の調製において、油溶性ポリマーの種類、

色素の種類及びそれらの比率を表 6 に記載のように変更した以外は同様にして、着色微粒子分散物（A-39）～（A-57）、（B-3）～（B-5）を調製した。

【0145】

〈着色微粒子分散物（A-58）～（A-62）の調製〉

前記着色微粒子分散物（A-37）の調製において、油溶性ポリマーの種類、色素の種類及びそれらの比率を表 6 に記載のように変更した以外は同様にして、着色微粒子分散物（A-58）～（A-62）を調製した。

【0146】

上記の通り調製した各着色微粒子分散物の詳細を表 6 に示す。

なお、表 6 に記載の粒径は、大塚電子製レーザー粒径解析システムを用いて行った体積平均粒子径である。

【0147】

また、各油溶性ポリマーの詳細は、以下の通りである。

BL-1、BL-S、BM-1、BX-1、BX-10、BX-L、KS-3、KS-10：積水化学（株）製 ポリビニルブチラール

PMMA：デルペット 560F：旭化成社製 ポリメチルメタクリレート

S-3000：ユーピロン S-3000：三菱エンジニアリングプラスチックス社製 ポリカーボネート樹脂

#6000-EP：電気化学工業（株）製 ポリビニルブチラール

PA-8：イソブチルメタクリレート-ブチルアクリレート共重合体（55：45）

PA-11：エチルメタクリレート-n-ブチルアクリレート共重合体（70：30）

PA-13：n-ブチルアクリレート-アクリル酸共重合体（80：20）

PA-18：n-ブチルメタクリレート-1H, 1H, 2H, 2H-パーフルオロデシルアクリレート-アクリル酸共重合体（75：20：5）

PA-24：イソブチルアクリレート-メトキシスチレン-アクリル酸共重合体（75：15：10）

PA-26 : 2, 2, 2-テトラフルオロエチルメタクリレート-メチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体 (25 : 60 : 15)

PA-39 : イソブチルアクリレート-N-ビニルピロリドン-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体 (60 : 30 : 10)

PC-2 : トルエンジイソシアネート/ヘキサメチレンジイソシアネート/エチレングリコール/ポリエチレングリコール (Mw=600) 1, 4-ブタンジオール共重合体 (40/20/10/20)

PC-8 : テレフタル酸/イソフタル酸/4, 4'-ジヒドロキシ-ジフェニル-2, 2-プロパン/テトラエチレングリコール/エチレングリコール共重合体 (30/20/20/15/15/)

PC-15 : トルエンジイソシアネート/4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート/ヘキサメチレンジアミン共重合体 (30/20/50)

【0148】

【表 6】

分散物	油溶性ポリマー(1)	色素(2)	(1):(2)	粒径(nm)	備 考
A-36	BL-S	D-4	5:5	89	本発明
A-37	PMMA	D-8	10:5	91	本発明
A-38	S-3000	D-12	2.5:5	101	本発明
A-39	PA-26	D-15	5:5	92	本発明
A-40	BL-S	D-17	5:5	110	本発明
A-41	KS-3	D-21	5:5	102	本発明
A-42	BX-10	D-26	5:5	117	本発明
A-43	BL-S	D-34	5:5	81	本発明
A-44	BL-1	D-39	5:5	72	本発明
A-45	PMMA+BL-S	D-45	5:5	101	本発明
A-46	PC-2	D-50	5:5	71	本発明
A-47	PA-18	D-56	5:5	82	本発明
A-48	#6000-EP	D-61	5:5	101	本発明
A-49	PA-13	D-67	5:5	82	本発明
A-50	BM-1	D-74	5:5	80	本発明
A-51	PC-15	D-83	5:5	111	本発明
A-52	BX-L	D-94	5:5	113	本発明
A-53	BL-S	D-95	5:5	118	本発明
A-54	PA-39	D-105	10:5	93	本発明
A-55	PA-24	D-118	10:5	88	本発明
A-56	BL-S	D-119	10:5	96	本発明
A-57	PA-11	D-125	10:5	91	本発明
A-58	BX-1	D-140	10:5	102	本発明
A-59	KS-10	D-148	2.5:5	98	本発明
A-60	BL-S	D-154	2.5:5	89	本発明
A-61	BL-S	D-170	2.5:5	85	本発明
A-62	PA-24	D-184	2.5:5	91	本発明
B-3	PA-8	Solvent Yellow145	5:5	411	比 較
B-4	BX-1	Solvent Red 49	10:5	425	比 較
B-5	PC-8	Solvent Blue 35	2.5:5	563	比 較

【0149】

《着色微粒子分散物の評価》

以上のようにして調製した各着色微粒子分散物について、以下の記載の方法に従って分散安定性の評価を行った。

【0150】

《分散安定性》

各着色微粒子分散物を60℃で7日間保管前後での平均粒径を大塚電子製レー

ザー粒径解析システムを用いて測定し、下記に記載の基準に従って分散安定性の評価を行い、得られた結果を表 7 に示す。○以上なら実用上問題ないレベルといえる。

◎：保管前後での粒子径の変化率が 5 % 未満である

○：保管前後での粒子径の変化率が 5 % 以上、1 0 % 未満である

△：保管前後での粒子径の変化率が 1 0 % 以上、2 0 % 未満である

×：保管前後での粒子径の変化率が 2 0 % 以上である。

【0 1 5 1】

〈本発明着色組成物を含有するインクジェット用インクの調製〉

表 6 で調製した各着色微粒子分散物及び表 8 に記載の各色素を、インク中の色素含有量が 2 質量%になる量を秤量し、これにエチレングリコール 1 5 質量%、グリセリン 1 5 質量%、インク中の色素含有量が 2 質量%になる量を秤量し、サーフィノール 4 6 5（日信化学工業社製）が 0. 3 質量%、残りが純水になるように調製した後、更に 2 μ m のメンブランフィルターで濾過して、ゴミ及び粗大粒子を除去して表 7 に記載の構成からなる本発明のインク A - 3 6 ~ A - 6 2 及び比較のインク B - 3 ~ B - 5、並びに表 8 に記載の構成からなる本発明のインク A - 6 3 ~ A - 8 7 及び比較のインク B - 6、B - 7 を調製した。

【0 1 5 2】

《画像の印字及び評価》

上記調製した各インクを、市販のエプソン社製インクジェットプリンター（P M 8 0 0）に装填し、コニカフोटジェットペーパー P h o t o l i k e Q P 光沢紙（コニカ株式会社製）にプリントし、得られた画像の耐光性について実施例 1 に記載の方法に従い評価し、更に下記に記載の方法により吐出安定性の評価を行った。

【0 1 5 3】

〈吐出安定性〉

上記プリンターにより、インクの連続射出を行い、下記の基準に則り吐出安定性の評価を行った。下記評価ランクにおいて、◎、○であれば実用上問題ないと判断した。

◎：連続射出20分以上でもノズル欠が発生しない

○：連続射出10分以上、20分未満でノズル欠が発生しない

×：連続射出10分未満で、ノズル欠が発生する

上記評価結果を表7及び表8に示す。

【0154】

【表7】

インク	分散物／色素	分散安定性	耐光性	色調	吐出安定性	備 考
A-36	A-36	◎	◎	2.4	◎	本発明
A-37	A-37	◎	○	2.4	◎	本発明
A-38	A-38	○	◎	2.4	◎	本発明
A-39	A-39	◎	◎	2.5	○	本発明
A-40	A-40	◎	◎	2.4	◎	本発明
A-41	A-41	◎	○	2.3	◎	本発明
A-42	A-42	○	◎	2.4	◎	本発明
A-43	A-43	○	○	2.4	○	本発明
A-44	A-44	◎	○	2.4	○	本発明
A-45	A-45	◎	◎	2.5	◎	本発明
A-46	A-46	◎	◎	2.4	◎	本発明
A-47	A-47	○	◎	2.5	◎	本発明
A-48	A-48	◎	○	2.4	○	本発明
A-49	A-49	◎	◎	2.5	◎	本発明
A-50	A-50	◎	○	2.5	◎	本発明
A-51	A-51	○	○	2.5	◎	本発明
A-52	A-52	○	◎	2.5	○	本発明
A-53	A-53	◎	◎	2.4	○	本発明
A-54	A-54	◎	◎	2.4	◎	本発明
A-55	A-55	◎	○	2.6	◎	本発明
A-56	A-56	○	◎	2.4	◎	本発明
A-57	A-57	◎	○	2.4	○	本発明
A-58	A-58	◎	○	2.4	◎	本発明
A-59	A-59	◎	◎	2.5	◎	本発明
A-60	A-60	◎	◎	2.6	◎	本発明
A-61	A-61	○	◎	2.4	◎	本発明
A-62	A-62	◎	◎	2.4	○	本発明
B-3	B-3	△	○	1.5	×	比 較
B-4	B-4	○	×	1.2	○	比 較
B-5	B-5	×	○	1.6	×	比 較

【0155】

【表 8】

インク	分散物／色素	耐光性	色調	吐出安定性	備 考
A-63	D-3	◎	2.4	◎	本発明
A-64	D-11	◎	2.4	◎	本発明
A-65	D-16	◎	2.5	◎	本発明
A-66	D-24	◎	2.4	○	本発明
A-67	D-32	◎	2.6	◎	本発明
A-68	D-47	○	2.4	◎	本発明
A-69	D-53	◎	2.3	◎	本発明
A-70	D-65	◎	2.5	◎	本発明
A-71	D-71	◎	2.5	◎	本発明
A-72	D-79	◎	2.6	○	本発明
A-73	D-84	◎	2.4	◎	本発明
A-74	D-89	◎	2.5	◎	本発明
A-75	D-92	◎	2.5	◎	本発明
A-76	D-101	◎	2.5	◎	本発明
A-77	D-109	○	2.6	◎	本発明
A-78	D-116	◎	2.6	○	本発明
A-79	D-127	◎	2.5	◎	本発明
A-80	D-135	○	2.4	◎	本発明
A-81	D-142	◎	2.5	◎	本発明
A-82	D-151	◎	2.4	◎	本発明
A-83	D-157	◎	2.4	◎	本発明
A-84	D-166	◎	2.5	◎	本発明
A-85	D-173	◎	2.7	○	本発明
A-86	D-183	◎	2.4	◎	本発明
A-87	D-186	○	2.6	◎	本発明
B-6	AcidRed52	△	1.3	×	比 較
B-7	ReactiveRed180	○	1.8	×	比 較

【0156】

表7及び表8より明らかなように、本発明に係る色素を用いて調製したインク、及び本発明着色微粒子分散物を用いて調製したインクは、吐出安定性に優れ、更にそれを用いて形成した画像は、比較例に対し、得られた画像の耐光性に優れ、かつ鮮やかな色調を有していることがわかる。

【0157】

実施例3

《着色微粒子分散物の調製》

〈着色微粒子分散物（A-88）の調製〉

油溶性ポリマーとして、15 g のポリビニルブチラール（積水化学製 B L - S）、本発明色素（色素 D - 1）15 g、酢酸エチル 150 g をセパラブルフラスコに入れ、フラスコ内を N_2 で置換後、攪拌して上記ポリマー及び色素を完全に溶解させた。ラウリル硫酸ナトリウム 6 g を含む水溶液 200 g を滴下後、超音波分散機（U H - 1 5 0 型、株式会社エスエムテーク製）を用いて、300 秒間乳化した。その後、減圧下で酢酸エチルを除去し、色素を含浸する着色微粒子分散物を得た。この分散液に、0.45 g の過硫酸カリウムを加えて溶解し、ヒーターを付して 70℃ に加温後、更に 6 g のスチレン及び 3 g の 2 - ヒドロキシエチルメタクリレートの混合液を滴下しながら 7 時間反応させてコアシェル型の着色微粒子分散物（A - 8 8）を得た。得られた着色微粒子分散物中の着色微粒子の粒径を、大塚電子製レーザー粒径解析システムを用いて測定した結果、体積平均粒子径が 92 nm だった。

【 0 1 5 8 】

＜着色微粒子分散物（A - 8 9）の調製＞

油溶性ポリマーとして、PMMA 樹脂（デルベット 5 6 0 F：旭化成社製）3 g とポリカーボネート樹脂（ユーピロン S - 3 0 0 0：三菱エンジニアリングプラスチック社製）7 g の混合物を用い、本発明色素（色素 D - 2）10 g、150 g の酢酸エチルをセパラブルフラスコに入れ、フラスコ内を N_2 で置換後、攪拌して上記ポリマー及び色素を完全溶解させた。ラウリル硫酸ナトリウム 6 g を含む水溶液 270 g を滴下して攪拌した後、超音波分散機（U H - 1 5 0 型、株式会社エスエムテーク製）を用いて、300 秒間乳化した。その後、減圧下で酢酸エチルを除去し、色素を含浸する着色微粒子分散物を得た。この分散液に、0.45 g の過硫酸カリウムを加えて溶解し、ヒーターを付して 70℃ に加温後、更に 6 g のスチレン及び 1.5 g のポリエチレングリコールメタクリレート（平均付加ユニット数：4）の混合液を滴下しながら 7 時間反応させてコアシェル型の着色微粒子分散物（A - 8 9）を得た。なお、体積平均粒径は、89 nm であった。

【 0 1 5 9 】

＜着色微粒子分散物（A - 9 0）の調製＞

油溶性ポリマーとして、ポリウレタン（モートンケミカル社製 C A 1 1 8） 8 g、ポリビニルブチラール（積水化学製 B L - S、平均重合度 3 5 0） 2 g を用いて、本発明色素（色素 D - 9） 7 g、酢酸エチル 1 5 0 g をセパラブルフラスコに入れ、フラスコ内を N_2 で置換後、攪拌して上記ポリマー及び色素を完全溶解させた。次いで、その溶液にラウリル硫酸ナトリウム 6 g を含む水溶液 2 0 0 g を滴下した後、超音波分散機（U H - 1 5 0 型、株式会社エスエムテーク製）を用いて 3 0 0 秒間乳化した。その後、減圧下で酢酸エチルを除去し、色素を含浸する着色微粒子分散物を得た。この分散液に、0. 4 5 g の過硫酸カリウムを加えて溶解し、ヒーターを付して 8 0 °C に加温後、更に 3 g のスチレン、1 g の n - ブチルメタクリレート、0. 5 g のアクリル酸、0. 5 g の 2 - ヒドロキシエチルメタクリレートの混合液を滴下しながら 7 時間反応させて、コアシェル型の着色微粒子分散物（A - 9 0）を得た。なお、体積平均粒径は、8 3 n m であった。

【 0 1 6 0 】

以下同様にして表 9 及び 1 0 に示す着色微粒子分散物 A - 9 1 ~ A - 1 0 8 及び B - 8 ~ B - 1 0 を作製した。

【 0 1 6 1 】

以下、用いたシェルとして添加した化合物を下記の通り表記する。

P : スチレン / 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート

Q : スチレン / ポリエチレングリコールメタクリレート

R : スチレン / n - ブチルメタクリレート / アクリル酸 / 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート

表 9 及び表 1 0 で新しく用いた各油溶性ポリマーの詳細は、以下の通りである。

【 0 1 6 2 】

C A 1 1 8 : モートンケミカル社製 ポリウレタン

P C - 9 : テレフタル酸 / イソフタル酸 / 4 , 4 ' - ベンゼンジメタノール / ジエチレングリコール / ネオペンチルグリコール (2 5 / 2 5 / 2 5 / 1 5 / 1 0)

B L - 1 0 : 積水化学 (株) 製 ポリビニルブチラール

2 0 0 0 - L : 電気化学工業 (株) 製 ポリビニルブチラール

S - 2 0 0 0 : ユーピロン S - 2 0 0 0 : 三菱エンジニアリングプラスチックス社製 ポリカーボネート樹脂

P A - 9 : 酢酸ビニル-アクリルアミド共重合体 (8 5 : 1 5)

【 0 1 6 3 】

【表9】

分散物	色素	油性性ポリマー	高沸点有機溶媒	シエル	組成比 色素：油性性ポリマー：シエル	粒径 (nm)	備考
A-88	D-1	BL-S	-	P	15:15:9	92	本発明
A-89	D-2	PMMA/S-3000	-	Q	10:10:7.5	89	本発明
A-90	D-9	CA118/BL-S	-	R	7:10:5	83	本発明
A-91	D-13	BX-1	-	P	15:10:5	102	本発明
A-92	D-17	PA-13	-	P	10:10:10	105	本発明
A-93	D-19	PC-9	-	Q	12:10:3	92	本発明
A-94	D-28	BX-1	-	P	12:10:5	80	本発明
A-95	D-36	BL-10	-	P	15:15:5	94	本発明
A-96	D-42	#2000-L	-	R	12:10:6	99	本発明
A-97	D-49	BL-S	-	P	12:10:8	102	本発明
A-98	D-57	BL-1	-	R	12:12:2	103	本発明
A-99	D-70	BX-1	-	P	10:12:3	105	本発明
A-100	D-80	KS-10	-	Q	12:15:3	83	本発明

【0164】

【表 10】

分散物	色素	油溶性ポリマー	高沸点有機溶媒	シエル	組成比 色素：油溶性ポリマー：シエル	粒径 (nm)	備考
A-101	D-94	S-2000	S-4	Q	15:10:2:5	95	本発明
A-102	D-118	PA-26	S-5	P	12:10:5:2	108	本発明
A-103	D-119	BL-S	S-2	Q	10:10:3:7	112	本発明
A-102	D-133	PA-11	S-10	R	12:10:2:8	120	本発明
A-104	D-144	BL-S	S-1	Q	10:12:1:5	98	本発明
A-105	D-153	PMMA/S-3000	S-3	P	10:10:2:7	79	本発明
A-106	D-164	PA-9	S-19	P	8:8:1:5	99	本発明
A-107	D-176	PA-11	S-8	R	15:10:3:4	102	本発明
A-108	D-179	PC-15	S-10	P	10:10:2:5	107	本発明
B-8	Solvent Yellow 2	PC-2	-	P	15:12:8	120	比較
B-9	SolventRed180	PA-18	-	Q	12:10:7	429	比較
B-10	BasicBlue7	#6000-EP	S-8	R	12:10:3:8	190	比較

【0165】

《着色微粒子分散物の評価》

以上のようにして調製した各着色微粒子分散物について、実施例2に記載の方

法に従って分散安定性の評価を行った。結果を表 1 1 に示す。

【 0 1 6 6 】

〈インクジェット用インク（A-88）の調製〉

前記の通り調製した着色微粒子分散物（A-88）をインク中の色素含有量が 2 質量%になる量を秤量し、これにエチレングリコール 1 5 %、グリセリン 1 5 質量%、サーフィノール 4 6 5 （日信化学工業社製）が 0. 3 質量%、残りが純水になるように調製した後、更に 2 μ m のメンブランフィルターで濾過して、ゴミ及び粗大粒子を除去して表 1 1 に記載の構成からなる本発明のインク A-88 ～A-1 0 8 及び比較のインク B-8 ～B 1 0 を調製した。

【 0 1 6 7 】

《画像の印字及び評価》

上記調製した各インクを、市販のエプソン社製インクジェットプリンター（P M 8 0 0）に装填し、コニカフोटジェットペーパー P h o t o l i k e Q P 光沢紙（コニカ株式会社製）にプリントし、得られた画像の耐光性、色調、吐出安定性について前記と同様に評価した結果を表 1 1 に示す。

【 0 1 6 8 】

【表 1 1】

インク	分散物	分散安定性	色調	耐光性	吐出安定性	備 考
A-88	A-88	◎	2.5	◎	◎	本発明
A-89	A-89	◎	2.4	○	◎	本発明
A-90	A-90	◎	2.4	◎	◎	本発明
A-91	A-91	○	2.5	◎	○	本発明
A-92	A-92	◎	2.6	◎	◎	本発明
A-93	A-93	◎	2.5	◎	◎	本発明
A-94	A-94	○	2.6	◎	◎	本発明
A-95	A-95	◎	2.3	◎	○	本発明
A-96	A-96	◎	2.4	◎	○	本発明
A-97	A-97	◎	2.4	◎	◎	本発明
A-98	A-98	◎	2.4	◎	◎	本発明
A-99	A-99	◎	2.4	◎	◎	本発明
A-100	A-100	◎	2.6	◎	◎	本発明
A-101	A-101	◎	2.5	◎	◎	本発明
A-102	A-102	◎	2.5	◎	◎	本発明
A-103	A-103	◎	2.4	◎	◎	本発明
A-104	A-104	◎	2.3	◎	◎	本発明
A-105	A-105	◎	2.6	◎	◎	本発明
A-106	A-106	◎	2.5	◎	◎	本発明
A-107	A-107	◎	2.6	◎	◎	本発明
A-108	A-108	◎	2.4	◎	◎	本発明
B-8	B-8	○	1.4	○	○	比 較
B-9	B-9	×	1.8	○	×	比 較
B-10	B-10	○	2.0	×	○	比 較

【0169】

表 1 1 から明らかなように、本発明に係る色素を内部に含有するコアシェル型着色微粒子分散物、及びその調製時に高沸点有機溶媒を加えて調製した着色微粒子分散物は、吐出安定性に優れ、更にそれを用いて形成した画像は、比較例に対し、得られる画像濃度が高く、耐光性に優れ、かつ鮮やかな色調を有していることがわかる。

【0170】

【発明の効果】

本発明により、色画像の耐光性に優れ、高濃度で良好な色再現性（色調）に優

れた着色組成物、着色微粒子分散物と、これを用いた色再現性及び各種安定性に優れたインクジェット用インクおよびインクジェット記録方法を提供することができた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 色画像の耐光性及び分散安定性に優れ、高濃度で、良好な色再現性（色調）に優れた着色組成物、着色微粒子分散物、これを用いた色再現性、吐出安定性に優れたインクジェット用インク及びその記録方法を提供する。

【解決手段】 下記一般式（１）で表される色素を含有することを特徴とする着色組成物、着色微粒子分散物、インクジェット用インク、及び該インクジェット用インクを用いたインクジェット記録方法。

一般式（１） $X = D - B$

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-189751
受付番号	50200951388
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0091
作成日	平成14年 7月 1日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 6月28日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 1 2 7 0]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁 目 2 6 番 2 号
氏 名 コニカ株式会社